

Usporedba vezne čvrstoće kompozitnog materijala na dentinu konvencionalnom metodom nanošenja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i metodom istovremene svjetlosne aktivacije

Vukelja Bosnić, Josipa

Doctoral thesis / Disertacija

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, School of Dental Medicine / Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:231311>

Rights / Prava: [Attribution-NonCommercial 4.0 International](#)/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb School of Dental Medicine Repository](#)





Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Josipa Vukelja Bosnić

**USPOREDBA VEZNE ČVRSTOĆE
KOMPOZITNOG MATERIJALA NA
DENTINU KONVENCIONALNOM
METODOM NANOŠENJA ČAKLINSKO-
DENTINSKIH ADHEZIJSKIH SUSTAVA I
METODOM ISTOVREMENE
SVJETLOSNE AKTIVACIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

Stomatološki fakultet

Josipa Vukelja Bosnić

**USPOREDBA VEZNE ČVRSTOĆE
KOMPOZITNOG MATERIJALA NA
DENTINU KONVENCIONALNOM
METODOM NANOŠENJA ČAKLINSKO-
DENTINSKIH ADHEZIJSKIH SUSTAVA I
METODOM ISTOVREMENE
SVJETLOSNE AKTIVACIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

izv. prof. dr. sc. Eva Klarić

Zagreb, 2023.



University of Zagreb
School of dental medicine

Josipa Vukelja Bosnić

**COMPARISON OF DENTIN BOND
STRENGTH USING COVENTIONAL
ADHESIVE APPLICATION AND CO-
CURING TECHNIQUE**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:

Associate professor Eva Klarić, PhD

Zagreb, 2023.

Rad je ostvaren na Zavodu za endodonciju i restaurativnu stomatologiju Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživanje je obavljeno u sklopu projekta "Biomimetički inteligentni kompozitni sustavi (HRZZ-IP-2019-04-6183) financiranog od strane Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta RH.

Lektor hrvatskog jezika: Kristina Dilica, profesorica hrvatskoga jezika i književnosti i diplomirana fonetičarka

Lektor engleskog jezika: Dijana Posedi, profesorica engleskoga jezika i književnosti

Sastav Povjerenstva za ocjenu doktorskog rada:

1. prof.dr.sc. Zrinka Tarle, predsjednica
2. izv.prof.dr.sc. Anja Baraba, član
3. izv.prof.dr.sc. Ana Pilipović, član

Sastav Povjerenstva za obranu doktorskog rada:

4. prof.dr.sc. Zrinka Tarle, predsjednica
5. izv.prof.dr.sc. Anja Baraba, član
6. izv.prof.dr.sc. Ana Pilipović, član
7. izv.prof.dr.sc. Danijela Marović, zamjena

Datum obrane rada: _____ (upisuje se naknadno rukom)

Rad sadrži: 148 stranica
 16 tablica
 52 slike
 1 CD

Rad je vlastito autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu. Osim ako nije drukčije navedeno, sve ilustracije (tablice, slike i dr.) u radu su izvorni doprinos autora posljediplomskog doktorskog rada. Autor je odgovoran za pribavljanje dopuštenja za korištenje ilustracija koje nisu njegov izvorni doprinos, kao i za sve eventualne posljedice koje mogu nastati zbog nedopuštenog preuzimanja ilustracija, odnosno propusta u navođenju njihovog podrijetla.

ZAHVALA

Čitajući tuđe disertacije, najviše volim zahvale. Iako ispada kao mjesto „nabrojanih imena“ u trenutku kad pišete svoju postajete svjesni da je to „logistika ljudi“ bez koje niti jedan uspjeh ne bi bio moguć i za mene su, u ovom trenutku, sve riječi premale da bi iskazale moju zahvalnost.

Veliko hvala mojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Evi Klarić što me potaknula da upišem doktorski studij. Zahvaljujem se što je imala najbolje i najoriginalnije načine motivacije, što me je usmjeravala, hrabrila i gradila moje samopouzdanje.

Neizmjernu zahvalnost želim izraziti dr. sc. Ivanu Severu na odrađenoj statistici, savjetima, beskonačno puno razumjevanja za sva moja pitanja i nesebično izdvojenom vremenu.

Hvala Docentici i Profesoru na velikoj moralnoj podršci i neiscrpoj motivaciji. Hvala kolegi Marku Guberini bez čije pomoći izrada ovog rada ne bi bila moguća.

Hvala Emi što je uvijek bila moj „joker zovi“.

Hvala mojim bakama Đurđici i Mariji što su tijekom cijelog mog školovanja bile „igrači iz sjene“.

Iako ih ne mogu sve poimence nabrojati, zahvalnost i radost zbog dovršetka ovog dokorskog rada dijelim sa svojim prijateljima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ovog rada. Hvala na pozitivnom stavu i što sam se uvijek imala kome potužiti. Katkad je samo lijepa riječ i zainteresiranost dovoljna da potakne motiv za dalje.

Svom suprugu Filipu zahvaljujem na strpljenju, razumijevanju i ljubavi tijekom cijelog mog školovanja. Hvala Ti što si na vrijeme shvatio da je veći prioritet supruga s dokorskim radom nego svaki dan skuhan ručak. Šalu na stranu... Hvala Ti na neizmjernoj vjeri u mene.

Svojim roditeljima, Dunji i Saši, posvećujem ovaj dokorski rad, kao i svaki svoj uspjeh. Tati, koji je uvijek bio moja sigurna luka i mami koja mi je svojim primjerom pokazala da su upornost, strpljenje i ljubav preduvjeti za bilo kakav uspjeh.

SAŽETAK

Usporedba vezne čvrstoće kompozitnog materijala na dentinu konvencionalnom metodom nanošenja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i metodom istovremene svjetlosne aktivacije

Istovremena svjetlosna polimerizacija caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i prvog sloja kompozitnog materijala, tj. *co-curing metoda*, jedna je od predloženih tehnika za smanjenje polimerizacijskog skupljanja i povećanje rubnog brtvljenja nadomjestaka. Svrha ovog *in vitro* istraživanja bila je ispitati utječu li različite metode polimerizacije caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i kompozitnog materijala, različiti caklinsko-dentinski adhezijski sustavi, različite dubine presjeka zuba, vrsta zuba i starenje uzoraka na veznu čvrstoću dentina. Ispitana su tri komercijalno dostupna caklinsko-dentinska adhezijska sustava: *G-Premio Bond*, *Clearfil SE Bond 2* i *Adper Single Bond 2* koja su bila stvrđnjavana polimerizacijskom svjetlošću odvojeno ili istovremeno s kompozitnim uzorkom. Napravljeno je ukupno 480 dentinskih uzoraka koji su nasumično raspoređeni u 24 eksperimentalne skupine (2 načina polimerizacije x 3 caklinsko-dentinska adhezijska sustava x 4 vremenske točke mjerenja) po 20 uzoraka po skupini. Nakon uranjanja uzoraka u destiliranoj vodi i skladištenja u inkubatoru, smična vezna čvrstoća testirana je nakon mjesec dana, 3 mjeseca, 6 mjeseci i 1 godine. Nakon testiranja vezne čvrstoće, slomljeni uzorci su bili pregledani s lupama povećanja 3,6 x kako bi se karakterizirala vrsta frakture. Za statističku analizu koristila se analiza varijance i Weibullova analiza. Skupine kod kojih su caklinsko-dentinski adhezijski sustav, ne ovisno koji, i kompozitni materijal bili polimerizirani odvojeno pokazali su statistički značajno veće vrijednosti u odnosu na uzorke polimerizirane „*co-curing*“ metodom. Usporedba vezne čvrstoće između različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava koji su polimerizirani istom metodom pokazala je statistički značajnu razliku između svih skupina ($p < 0,001$), pri čemu je *Clearfil SE Bond 2* pokazivao najveće vrijednosti. Starenjem uzoraka došlo je do pada u veznoj čvrstoći, pri čemu su prve promjene zabilježene nakon 6 mjeseci. Veću veznu čvrstoću pokazali su okluzalni tj. površinski dijelovi dentina u odnosu na radikularne dijelove. Nije opažena statistički značajna razlika između maksilarnih i mandibularnih trećih molara u veznoj čvrstoći. Adhezijske frakture bile su opažene u najvećem postotku. Eksperimentalne skupine s najvišom prosječnom veznom čvrstoćom nakon 1 i 3 mjeseca starenja nisu pokazivale najveću pouzdanost materijala.

Ključne riječi: analiza pouzdanosti, caklinsko-dentinski adhezijski sustavi, debeloslojni kompozitni materijal, istovremena polimerizacija, smična vezna čvrstoća, vezna čvrstoća dentina

EXTENDED SUMMARY

COMPARISON OF DENTIN BOND STRENGTH USING COVENTIONAL ADHESIVE APPLICATION AND CO-CURING TECHNIQUE

The purpose

Adhesion serves as the basis for modern restorative dentistry. As an intermediary material, a dental adhesive system binds restorative materials to hard dental tissues and improves the retention, marginal sealing, and resistance of the tooth-restoration interface. Polymerization stress, however, is the biggest restriction in the field of resin composite and one of the primary causes of the clinical failure of today's adhesion systems. Polymerization shrinkage, which happens when monomers are transformed into polymers during the curing process of composite resins, causes a reduction in total volume. As a result, internal contraction stresses and stresses at the restoration's edges may emerge. If the bond strength is compromised by contraction pressures, pulp injury, postoperative sensitivity, marginal microleakage, marginal staining, and secondary caries will result. Numerous variables, such as the configuration factor, cavity shape, application procedure and elastic modulus of the restorative material, all affect the creation of stress. To decrease polymerization shrinkage and improve the marginal sealing of restorations, several clinical treatments and approaches have been proposed. One of the suggested techniques is the co-curing process, which involves light curing both the resin adhesive and the initial layer of the composite resin at the same time.

The aim of this in vitro study was to evaluate the effects of different methods of polymerization of adhesion systems and composite resin, different adhesion systems, different depths of dentin sections, types of teeth and aging of samples on dentin shear bond strength.

Materials and Methods:

A mid-coronal section of 222 intact third human molars with completed root formation was made to create flat bonding substrates. Specimens were prepared using a low-speed saw, embedded in an acrylic resin and wet grounded to create a flat bonding area. Three bonding agents; *G-Premio Bond* (GC), *Clearfil SE Bond 2* (Kuraray) and *Adper Single Bond 2* (3M ESPE) were applied to the dentin. The application of each adhesion system was performed in two different ways. In half of the specimens, bonding agents were light cured immediately after their application (conventional application). The other half were not light

cured until resin composite application (co-curing technique). Composite cylinders (diameter = 2.38 mm, height = 2 mm) were prepared using a bulk-fill composite *SDR Plus Bulk Fill Flowable* (Dentsply Sirona). A total of 480 specimens were prepared (3 adhesives $\times$ 2 method of application $\times$ 4 aging times $\times$ 20 specimens per experimental group). Shear bond strength was evaluated after 1 month, 3 months, 6 months and 1 year of water storage in incubator at 37 °C by loading the specimens in bond strength testing machine *UltraTester*. Bond strength was tested by loading specimens in a testing machine at a constant crosshead speed of 1 mm/min until fracture. Shear dentin bond strength was measured according to a ISO 29022: 2013 protocol. The fractured fragments were examined with a optical loupes to characterize the failure mode.

Bond strength data (MPa) were analyzed using analysis of variance (ANOVA) and Weibull statistics (reliability analysis). In brittle materials (such as adhesion systems or dental composites) there are defects that affect the strength of the material. The source of these errors are inhomogeneities in the material, such as air bubbles, microcracks and pores. The stress at which the material cracks depends on the distribution of these errors, so the variability of the measured bond strength values cannot be attributed to experimental / measurement errors, but is at least partly due to the natural properties of the material. Conventional statistics (ANOVA) do not take this into account, but attribute it all to experimental error or measurement error.

Results:

The highest mean bond strength was obtained for Clearfil SE Bond 2 conventional one month after storage (38.48 MPa), whilst the lowest bond strength was observed when co-curing was used after one year (particularly, Adper Single Bond 2 7.83 MPa).

The results showed a statistically significant difference between conventional and co-curing methods in all materials ($p < 0.001$). Within each bonding system, bond strength values attained by co-curing were significantly lower than the corresponding values attained by conventional curing. Between all the different experimental groups in which the adhesion systems were applied and polymerized by the same method (conventional or “co-curing”), with the exception of Adper Single Bond 2 and G-Premio Bond conventionally, a statistically significant difference was observed. Although G-Premio Bond showed a higher mean bond strength compared to Adper Single Bond 2, the difference was not demonstrated in the group comparison. Over time a decrease in mean bond strength values was observed in all

experimental groups. After 6 months, there was a decrease in bond strength compared to 1 month and an additional decrease in bond strength occurs after 12 months. After one year bond strength was significantly lower compared to 1, 3 and 6 months. In the occlusal parts of the teeth, on average, a statistically significantly higher bonding strength was recorded compared to the radicular parts of the teeth. Between maxillary and mandibular teeth, no difference in bond strength was recorded. The frequency of adhesion fractures was 86 %, while cohesion fractures were not observed. In descriptive statistics, the experimental group Clearfil SE Bond 2 conventional had the highest mean value at all time points. The same applies to the characteristic strength in the reliability analysis.

The lowest variability (the highest Weibull modulus) after one month of aging was recorded with G-Premio Bond conventional, after 3 months with Clearfil SE Bond 2 co-curing, and after 6 and 12 months with Clearfil SE Bond 2 conventional.

Conclusion:

Under the limitations of this study, it can be concluded that bond strength is influenced by differences in polymerization of adhesive systems and composite resin, types of adhesive systems, depth of dentin section, and aging time. In the experimental model adopted for this study, specimens prepared with the conventional application technique produced higher shear bond strength according to conventional statistics and reliability analysis. The materials with the highest mean bond strength are not always materials with the highest reliability.

Keywords:

adhesive systems, bulk-fill composites, co-curing, dentin bond strength, reliability analysis, shear bond strength

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi.....	2
1.1.1. Mehanizam adhezije.....	2
1.1.2. Adhezija na dentinu.....	3
1.1.3. Sastav caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava	4
1.1.4. Podjele caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava.....	5
<i>1.1.4.1. Podjela caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava prema generacijama.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.4.2. Podjela caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava prema interakciji sa zubnim tkivom</i>	<i>9</i>
<i>1.1.4.2.1. Jetkajuće-ispiruć i adhezijski sustavi.....</i>	<i>9</i>
<i>1.1.4.2.2. Samojetkajuć i adhezijski sustavi.....</i>	<i>10</i>
<i>1.1.4.2.3. Univerzalni (višenamjenski) adhezijski sustavi</i>	<i>13</i>
<i>1.1.4.3. Podjela prema otapalu</i>	<i>14</i>
<i>1.1.4.4. Podjela prema broju komponentni</i>	<i>15</i>
1.2. Kompozitni materijali u dentalnoj medicini	16
1.2.1. Sastav kompozitnih materijala	16
1.2.2. Polimerizacija.....	19
1.2.3. Polimerizacijsko skupljanje i polimerizacijski stres	21
1.2.4. Debeloslojni kompozitni materijali („bulk-fill“ kompoziti)	25
1.2.5. Istovremena svjetlosna aktivacija caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala („co-curing tehnika“)	26
1.3. Vezna čvrstoća.....	28
2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA	30
3. MATERIJALI I METODE	32
3.1. Prikupljanje i priprema uzoraka za istraživanje.....	33
3.2. Materijali korišteni u istraživanju	39

3.3. Podjela uzoraka.....	41
3.4. Postupak adhezije	42
3.5. Ispitivanje vezne čvrstoće.....	49
3.6. Statistička obrada podataka	53
4. REZULTATI	56
5. RASPRAVA.....	85
5.1. Utjecaj načina polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava na veznu čvrstoću	86
5.2. Starenje uzoraka (stabilnost adhezivne veze)	92
5.3. Vezne čvrstoće različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava.....	97
5.4. Utjecaj različitih presjeka dentina i lokacije zubi na veznu čvrstoću.....	108
5.5. Ispitivanje lomne površine	111
5.6. Analiza pouzdanosti.....	114
6. ZAKLJUČCI	118
7. LITERATURA	120
8. ŽIVOTOPIS.....	145
8.1. Popis objavljenih radova.....	146
8.2. Sažeci sa skupova	147

Popis kratica

4-MET	4-metakriloksietil trimelitinske kiseline (engl. <i>4-methacryloxyethyl trimellitic acid</i>)
10-MDP	10-metakriloiloksidecil dihidrogen fosfat (engl. <i>10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate</i>)
ASB	Adper Single Bond 2
ANOVA	analiza varijance (engl. <i>analysis of variance</i>)
Bis-GMA	bisfenol A glicidil metakrilat (engl. <i>bisphenol A-glycidyl methacrylate</i>)
BPDM	bifenol metakrilat (engl. <i>biphenyl dimethacrylate</i>)
CSB	Clearfil SE Bond 2
CQ	kamforkinon (engl. <i>camforquinone</i>)
fenil-P	2-metakriloksietil fenil hidrogen fosfat (engl. <i>2-methacryloyloxyethylphenyl hydrogenphosphate</i>)
GPB	G-Premio Bond
GPDM	glicerol-fosfat dimetakrilat (engl. <i>glycerol phosphate dimethacrylate</i>)
HEMA	hidroksietil metakrilat (engl. <i>hydroxyethyl methacrylate</i>)
ISO	Međunarodna organizacija za normizaciju (engl. <i>International organization for standardization</i>)
konv	konvencionalna metoda polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava (engl. <i>conventional method of polymerization of adhesion system</i>)
LED	visokosjajna svjetleća dioda (engl. <i>light-emitting diode</i>)
ln	prirodni logaritam (engl. <i>natural logarithm</i>)
MDPB	12-metakriloil-oksidodecil-piridinijski bromid (engl. <i>methacryloyloxydodecylpyridinium bromide</i>)

MDTP	metakriloiloksidecil dihidrogen tiofosfat (engl. <i>methacryloyloxydecyl dihydrogen thiophosphate</i>)
MLE	metoda maksimalne vjerodostojnosti (engl. <i>maximum likelihood estimation</i>)
PENTA	dipentaeritritol pentakrilat fosfat (engl. <i>dipentaerythritol pentaacrylate monophosphate</i>)
Pf	vjerojatnost neuspjeha (engl. <i>probability of failure</i>)
SAD	Sjedinjene Američke Države (engl. <i>The United States of America</i>)
TEGMA	triilen glikol dimetakrilat (engl. <i>triethyleneglycol dimethacrylate</i>)
UDMA	uretan dimetakrilat (engl. <i>urethane dimethacrylate</i>)

1. UVOD

1.1. Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi

Riječ adhezija izvedena je iz latinske riječi „*adhaerere*“ što znači prilijepiti se.

Adhezija se definira kao spajanje dviju neovisnih površina privlačenjem atoma i molekula.

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi imaju ulogu posrednika između tvrdih zubnih tkiva i restaurativnog materijala.

Budući da suvremena stomatologija ne teži opsežnoj preparaciji zuba, tradicionalna Blackova načela preventivne ekstenzije i mehaničkog oblikovanja kaviteta zamijenjena su konzervativnijim tehnikama. Brojni napreci koji se odvijaju u restaurativnoj stomatologiji temelje se na adhezivnim metodama te imaju važnu ulogu u modernoj kliničkoj stomatologiji (1). Prvenstveno razvoj caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, zajedno s razvojem kompozitnih materijala i svjetlosne polimerizacije, dovodi do napuštanja načela uklanjanja zdravog zubnog tkiva u svrhu mehaničke retencije i stabilizacije. S obzirom da se kompozitni materijali ne mogu samostalno vezati na tvrda zubna tkiva, adhezija je primarni zahtjev kako bi se ostvarila veza između dva različita materijala (2).

1.1.1. Mehanizam adhezije

Primarni mehanizmi vezanja kompozitnog materijala na zubna tkiva uključuju vlaženje površine, mikroretenciju odnosno mikromehaničko spajanje i kemijsku interakciju (3).

Adhezijski potencijal ovisi o širenju adheziva po površini na koju se veže odnosno po površini adherenda. Adekvatno vlaženje površine je primarni uvjet za postizanje dobrog međufaznog kontakta između adheziva i adherenda. Vlaženje je izraz za privlačne sile između molekula adheziva i adherenda. Drugim riječima to je proces dobivanja molekularne privlačnosti. Sposobnost vlaženja adheziva ovisi o površinskoj napetosti adheziva, površinskoj energiji i čistoći površine adherenda. Dovoljno vlaženje adheziva dogodit će se samo ako je površinska napetost adhezijskog sustava manja od površinske energije adherenda. Što je tvrđa površina, veća je površinska energija, a posljedično i adhezivnost materijala. Vlaženje površine tekućinom je karakterizirano kontaktnim kutom koji određuje tangenta na površini kapi tekućine i površina adherenda. Ako se tekućina u potpunosti razlije po čvrstoj površini, to znači da je kontaktni kut 0° tj. potpuno vlaženje. Manji kontaktni kut označava bolje vlaženje i veću adhezijsku sposobnost samog adheziva. Prema ovoj teoriji vlaženja i površinske energije, puno je lakše postići prijanjanje na caklinu nego prijanjanje na dentinu. Za uspjeh adhezije bitno je da

je adheziv niske viskoznosti (4).

Temeljni princip adhezije na tvrda zubna tkiva je mikromehanička adhezija koja se temelji na procesu izmjene u kojem se anorganski materijal zuba zamjenjuje sa sintetičkom smolom (4, 5). Difuzija je primarni mehanizam za postizanje mikromehaničke retencije. Do mikromehaničkog uklještenja monomera u nastalim poroznostima doći će nakon uzastopne demineralizacije, infiltracije smolom i stvrdnjavanja polimera. Kao posljedica toga, važno je adekvatno uklanjanje zaostatnog sloja, dobro vlaženje, difuzija, penetracija i dobra polimerizacija smolaste komponente (6). Jetkanjem cakline ortofosfornom kiselinom dolazi do uklanjanja zaostatnog sloja, pri čemu se istovremeno stvaraju mikro- i makroporoznosti (5, 7). Dok ovaj proces uključuje jednostavno međusobno spajanje smolastog monomera u udubljenja jetkane cakline, u dentinu dolazi do uplitanja smole unutar izložene rešetke kolagena. Mikroskopski, ovaj se proces naziva „hibridizacija“ te podrazumijeva stvaranje hibridnog sloja, tj. interdifuzijskog područja smole, vlakana kolagena i djelomično demineraliziranog intratubularnog i intertubularnog dentina. Hibridni sloj prvi su ga opisali Nakabayashi i suradnici 1982. godine (8). Jetkanje dentina fosfornom kiselinom danas je postalo manje preferirano budući da se u potpunosti demineralizira površinski sloj od 3 μm do 5 μm . Posljedično se izlaže mikroporozna mreža kolagena te često dolazi do stvaranja hibridoidnog sloja. Ako dođe do stvaranja hibridoidnog sloja, prejake demineralizacije dentina pri čemu dio eksponiranih kolagenih vlakana nisu obložena monomerom zbog nemogućnosti prodiranja, dolazi do manje postojanosti na hidrolitičku i enzimsku biorazgradnju. Današnja alternativa je djelomična demineralizacija površinskog sloja od 1 μm . Pritom se dodatno oslanja na stvaranje kemijske interakcije između monomera i hidroksiapatita (9). Kemijska interakcija je najintimniji mogući kontakt između atoma i molekula i smatra se da doprinosi trajnosti veze. Smatra se da ne utječe na više vrijednosti vezne čvrstoće već prevenira sniženje vezne čvrstoće tijekom starenja (10). Uključene sile mogu biti primarne (ionske i kovalentne) ili sekundarne (vodikove veze, dipolne interakcije ili van der Waalsove) valentne sile (11).

1.1.2. Adhezija na dentinu

Dokazano je da adheziju na dentinu teže postići te da je manje predvidljiva i pouzdana u odnosu na adheziju na caklini. To je djelomično zbog bioloških karakteristika dentina koji se morfološki, histološki i sastavom razlikuje od cakline. Caklina se volumenom sastoji od 95 % anorganske tvari odnosno kristala hidroksiapatita koji ima visoku površinsku energiju. Dentin

je biološki kompozit koji sadrži 50 % kristala hidroksiapatita koji obavijaju kolagen tip I (30 % volumena) te su nasumično raspoređeni u organskoj matrici (12). Dentin je intrinzično vlažan (20 % volumena vode) i manje je tvrd od cakline, s niskim međumolekularnim silama i niskoenergetskim površinama (13). Najznačajnija karakteristika dentina je njegova tubularna struktura koju čine brojni dentinski tubulusi koji se protežu od odontoblastično-predentinske granice kroz njegovu cijelu debljinu do caklinsko-dentinskog spojišta. Dentinski tubulusi, u kojima se nalaze produžeci odontoblasta, proteinska intratubulusna tekućina, mehanoreceptori živčanih završetaka te depoziti kolagena, minerala i organske tvari zauzimaju oko 10 % volumena dentina te ga čine propusnim za cirkuliranje dentinske tekućine. Broj tubula smanjuje se s oko 65 000/mm² blizu pulpe na oko 15 000/mm² blizu caklinsko-dentinskog spojišta. Prosječni promjer dentinskih tubulusa kreće se od 1,7 µm na periferiji do 3 µm do 4 µm u blizini pulpe. Posljedično dentin u blizini rogova pulpe je propusniji od dentina koji je udaljeniji jer su gustoća i promjer dentinskih tubulusa najveći u blizini rogova pulpe (14). Zaostatni sloj koji nastaje nakon mehaničke obrade zuba ispunjava otvore dentinskih tubulusa čime sprječava ulaz i smanjuje permeabilnost dentina za 86 %. Uklanjanje zaostatnog sloja kiselinama dovodi do povećanja protoka tekućine na izloženu površinu dentina, što opet može ometati adheziju (15). Dentin je dinamično tkivo koje pokazuje promjene uslijed starenja (13), karijesa (15) i mehaničke obrade te je posljedično teški supstrat za stvaranje pouzdane adhezijske veze (16). U kompliciranoj adheziji za dentin koji je intrinzično vlažno tkivo, adhezivni materijali bi u početku trebali biti hidrofilni (mali kontaktni kut s vodom) kako bi došlo do pravilnog vlaženja dentina. Idealno bi bilo kad bi nakon polimerizacije prešao u hidrobno stanje kako bi se ograničila apsorpcija vode i spriječila degradacija hidrolitičke veze (17).

1.1.3. Sastav caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi sastoje se od tri bitne komponentne za vezanje kompozitnog materijala na tvrda zubna tkiva koje mogu biti zasebne ili spojene u dvokomponentne ili jednokomponentne sustave. Budući da monomeri smole sami po sebi ne mogu ući u mineralizirana tkiva, tradicionalno se caklinsko-dentinski adhezijski sustavi sastoje od: kisele otopine, temeljnog premaza (eng. *primer*) i adhezivne smole (eng. *bond*). (1).

Kisela otopina caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava odgovorna je za stvaranje mikroporoznosti uklanjanjem kalcija i fosfata odnosno demineralizacijom iz cakline i dentina.

Također ima ulogu u modificiranju ili potpunom uklanjanju zaostatnog sloja na površini dentina (13).

Temeljni premaz, sadrži hidrofilne monomere otopljene u organskom otapalu koji imaju hidrofilni kraj s afinitetom za izložena kolagena vlakna i hidrofobni kraj s afinitetom za završni premaz tj. adhezivnu smolu. Najčešći monomeri su 2-hidroksietil-metakrilat (HEMA), dipentaeritritol-pentaakrilat-monofosfat (PENTA), bifenil dimetakrilat (BPDM), Bis-GMA. Hidrofilna skupina u temeljnom premazu povećava sposobnost vlaženja cakline i površine dentina. Dodatno, u dentinu, olakšava prodiranje monomera adhezivne smole između kolagenih vlakana vlažnog i demineraliziranog dentina. Temeljni premaz prijanja na površine i tvori vezivni sloj koji je bolje pripremljen za primanje vezivne smole. Otapala poput vode, alkohola ili acetona dodaju se kako bi se smanjila viskoznost temeljnog premaza i povećala sposobnost difuzije u podlogu zuba.

Završni premaz, tj. adhezivna smola ili adheziv u užem smislu riječi, sastoji se od hidrofobne smole koja penetrira u jetkanu površinu tvrdog zubnog tkiva i svojom polimerizacijom sudjeluje u nastanku hibridnog sloja. U njegov sastav spadaju hidrofobni monomeri (Bis-GMA, uretan-dimetakrilat (UDMA), trietilenglikol-dimetakrilat (TEGDMA) itd.), kao i inicijatori svjetlosne polimerizacije (najčešće kamforkinon), stabilizatori, silicijev dioksid itd (6).

1.1.4. Podjele caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi dijele se:

- prema generacijama
- prema interakciji sa zubnim tkivom
- prema otapalu
- prema broju komponenti (odnosno broju kliničkih faza rada).

1.1.4.1. Podjela caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava prema generacijama

Različite generacije caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava počele su se razvijati od pedesetih godina prošlog stoljeća. Podjela caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava prema generacijama je zapravo kronološka metoda klasifikacije i ovisi o tome kada je i kojim redoslijedom adhezijski sustav uveden na stomatološko tržište. Izvorni adhezijski sustavi razvili su se od

jednostavnijih do višestupanjskih sustava, dok su noviji razvoji usmjereni na pojednostavljenje. Također, svaka generacija je dizajnirana da prevlada nedostatke u prethodnim generacijama. Trenutno su na tržištu samo adhezijski sustavi od četvrte do osme generacije.

Prva generacija caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava koristila je smolu koja je sadržavala dimetakrilat glicerofosforne kiseline (NPG-GMA). Ova generacija proizvela je slabu veznu čvrstoću s dentinom i caklinom, koja je iznosila približno 1-3 MPa. Glavni komercijalni proizvod ove generacije bio je sustav *Cervident* (SS White Burs Inc., Lakewood, NJ, SAD) (18).

Druga generacija caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava dodaje polimerizirajuće fosfate bisfenol glicidil metakrilatnoj (Bis-GMA) smoli kako bi se stvorila ionska veza između fosfatne skupine u adhezijskom sustavu i kalcija na zaostatnom sloju dentina i cakline. Pojavljuje se u sedamdesetim godinama prošlog stoljeća te je napredak u odnosu na prvu generaciju. Međutim, adhezijski sustavi su i dalje osiguravali slabu veznu čvrstoću od 5 do 6 MPa na tvrdom zubnom tkivu. Slaba vezna čvrstoća prve i druge generacije s caklinom nastala je zbog nedostatka jetkanja cakline i stvaranja mikro-mehaničke retencije. S druge strane, slaba vezna čvrstoća s dentinom bila je posljedica vezivanja na zaostatni sloj koji nije bio uklonjen niti stabilan (19).

Treća generacija caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava je prva generacija kod koje je potrebna modifikacija ili uklanjanje zaostatnog sloja. Adhezijski sustavi treće generacije temelj su današnjih adheziva, a na tržištu se pojavljuju početkom osamdesetih godina prošlog stoljeća. U njihovoj primjeni razlikujemo jetkanje cakline i kondicioniranje dentina otopinom organske kiseline te vlaženje i infiltraciju pripremljene zubne površine adhezijskom smolom (1, 20).

Caklinsko dentinski adhezijski sustavi *četvrte generacije* uvedeni su osamdesetih i devedesetih godina prošlog stoljeća. Sastoje se od tri primarne komponente isporučene u zasebnim pakiranjima, a to su 30 – 40 % fosforna kiselina, temeljni premaz i vezivna smola. Svaka od komponenti nalazi se u drugoj bočici. U ovoj generaciji, jetkanje kiselinom uspijeva u potpunosti ukloniti zaostatni sloj kako bi se omogućilo prodiranje vezivnog sredstva između kolagena. Ovaj pristup omogućio je dovoljno čvrstu vezu između dentina i kompozitnog materijala. Vezna čvrstoća ove generacije adhezijskih sustava bila je oko 20 MPa (1, 18).

Peta generacija caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava pojavila se devedesetih godina prošlog stoljeća, ali je i danas vrlo popularna. U odnosu na četvrtu generaciju smanjeni

su klinički koraci na dva koraka. Pojednostavljivanje sustava za adheziju na dentin ključni je aspekt adhezivnih proizvoda pete generacije (1). Peta generacija su dvokomponentni jetkajuće-ispirajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi. Ovaj sustav kombinira temeljni premaz i vezivnu smolu zajedno u jednoj otopini koja se nanosi nakon jetkanja kiselinom (21). Veza između dentina i kompozitnog materijala može biti sklona degradaciji tijekom vremena u usporedbi s adhezijskim sustavima četvrte generacije. Kod četvrte generacije, hidrofilni temeljni premaz je prekriven hidrofobnom smolom, što ga čini manje osjetljivim za apsorpciju vode. Spajanje temeljnog premaza i vezivne smole u jedan korak primjene zahtijevalo je dodavanje većih koncentracija hidrofilnih komponenti u formulacije adheziva kako bi se poboljšala njihova sposobnost difuzije u kolagenu mrežu najetkanog dentina (22). HEMA monomer se često koristi u sastavu pojednostavljenih adhezivnih sustava, budući da ga njegova hidrofilnost čini izvrsnim promotorom adhezije koji može povećati vlažnost dentina i značajno poboljšati čvrstoću veze (21). Ovim se formulacijama također dodaju otapala na bazi vode, etanol i/ili aceton, s ciljem otapanja monomera, što pomaže u smanjenju viskoznosti i poboljšava vlažnost adhezivne smole, olakšavajući njezinu difuziju u dentin (6).

Sustavi *šeste generacije* uspjeli su eliminirati korak jetkanja i zamijeniti ga samojetkajućim temeljnim premazom (1). Na tržištu se pojavljuju krajem 1990-ih i početkom 2000-ih godina (4). Kiseli temeljni premaz sadrži funkcionalne monomere koji su kisele prirode i imaju hidrofilna svojstva. Ovi monomeri mogu kondicionirati površinu cakline i dentina, a istovremeno i premazati zubnu podlogu, nakon čega slijedi primjena klasične adhezijske smole (3, 21). Dvije vrste adhezijskih sustava pripadaju šestoj generaciji. Kod prve skupine samojetkajući temeljni premaz se nanosi kao prvi korak, nakon kojeg slijedi zasebno nanošenje adhezivne smole. Druga skupina kombinira kiseli temeljni premaz i adhezivnu smolu u zasebnim otopinama koje zahtijevaju miješanje prije aplikacije te se primijenjuju kao jedna komponentna na tvrdo zubno tkivo. Slično adhezijskim sustavima druge generacije, adhezijski sustavi šeste generacije koriste zaostadni sloj kao veznu podlogu, pa se druga generacija može smatrati pretečom samojetkajućih adhezijskih sustava. Glavna razlika je kiseli monomeri koji čine samojetkajuće adhezive mnogo hidrofilnijima. Sustavima šeste generacije pojednostavio se klinički postupak smanjenjem osjetljivosti na vlagu u usporedbi s prethodnim generacijama (23). Ovi takozvani samojetkajući adhezijski sustavi zahtijevaju manji broj koraka nanošenja te postupak hibridizacije čini bržim i manje osjetljivim na moguće tehničke pogreške. Njihov nedostatak je svakako slabija veza s caklinom zbog nemogućnosti kiselih monomera da dostatno jetkaju caklinsku površinu. Iz tog razloga se prije njihove primjene preporuča tzv.

selektivno jetkanje. Na temelju pristupa Watanabea i Nakabayashija, prvi sustav adheziva šeste generacije objavljen je pod nazivom *Clearfil Liner Bond 2* (Kuraray Co., Osaka, Japan) (24).

Sedma generacija podrazumijeva jednokomponentne samojetkajuće adhezijske sustave, točnije karakterizira je uključivanje svih sastojaka za adheziju u jednu bočicu. Uvode se na tržište 2002. godine kao sustavi u kojima su prisutne sve komponentne (engl. *all in one*) sustavi. Adhezijski sustavi koji pripadaju ovoj generaciji su mješavine hidrofobnih i hidrofilnih komponenti te upitna je kemijska stabilnost ovih sustava (1, 25).

Nazivaju se i *HEMA-free* adhezijskim sustavima, budući da najčešće ne sadržavaju 2-hidroksietil-metakrilat. Njihovom primjenom nastaje tzv. nanointerakcijska zona, odnosno dodatna kemijska veza koju čine kolagena vlakna prekrivena molekulama hidroksiapatita. Kako bi se sustavi učinili kiselijim, u svom sastavu imaju značajnu količinu vode, što posljedično dovodi to veće tendencije hidrolitičkom raspadu (26). Nadalje, mnogo su hidrofilniji od adhezijskih sustava šeste generacije što dovodi do povećane apsorpcije vode i posljedično smanjenje dubine infiltracije smolastog monomera u dentin (27). Prednost ove generacije je jednostavnost, brza primjena te smanjena mogućnost pogreške operatera prilikom nanošenja adhezijskog sustava te su iz navedenih razloga danas vrlo popularni (25).

Osma generacija adhezijskih sustava su zapravo „univerzalni caklinsko-dentinski adhezijski sustavi“. Univerzalni adhezivi iako sadrže jednu otopinu, ne bi se smjeli poistovjećivati s 7. generacijom samojetkajućih sustava u jednoj bočici. Univerzalni adhezivi imaju mnogo širu primjenu od sustava 7. generacije. Univerzalni adhezijski sustavi opisani su kao generacija s jednom bočicom, bez miješanja, koji se mogu koristiti kao jetkajući-ispirajući, samojetkajući ili selektivno jetkajući adhezijski sustavi, ovisno o specifičnoj kliničkoj situaciji i osobnim preferencijama operatera. Osim toga, proizvođači navode da se univerzalni adhezijski sustavi mogu koristiti za vezivanje na izravne i neizravne restauracije i kompatibilni su s kemijski polimerizirajućim, svjetlosno polimerizirajućim i dvostruko polimerizirajućim cementima na bazi smole. Također mogu se koristiti za vezivanje na cirkonij, plemenite i neplemenite metale i razne keramike na bazi silicija. U načelu, omogućavaju vezivanje, na ove površine bez potrebe za namjenskim i odvojeno postavljenim temeljnim premazima kao što su silan i razni proizvodi koji se prodaju kao temeljni premazi za metal i cirkonij (28).

1.1.4.2. Podjela caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava prema interakciji sa zubnim tkivom

Ova moderna klasifikacija grupira caklinsko-dentinske adhezijske sustave s obzirom na njihovu interakciju s tvrdim zubnim tkivima, točnije temelji se na njihovom načinu interakcije sa zaostatnim slojem (1, 29).

Razlikujemo:

- a. jetkajuće-ispiruće adhezijske sustave
- b. samojetkajuće adhezijske sustave
- c. univerzalne (višenamjenske) adhezijske sustave.

Zaostatni sloj stvara se na tvrdim zubnim tkivima tijekom njihove mehaničke obrade. Definira se kao amorfni sloj, debljine 1 do 2 μm , sastavljen od anorganskih i organskih ostataka, primarno hidroksiapatita i promijenjenog kolagena. To je onečišćenje koje onemogućuje interakciju s čisti zubnim tkivom koje se nalazi ispod njega. Kako bi se omogućila interakcija između dentinske površine i monomera, zaostatni sloj je potrebno ukloniti ili učiniti permeabilnim (29).

1.1.4.2.1. Jetkajuće-ispirućí adhezijski sustavi

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi koji uključuju korak jetkanja fosfornom kiselinom poznati su kao „jetkajuće-ispirujući adhezijski sustavi“. Oni otapaju i uklanjaju zaostatni sloj. Jetkajuće-ispirujući adhezijski sustavi mogu se lako prepoznati početnim korakom jetkanja ili kondicioniranja, nakon čega slijedi faza obveznog ispiranja. Korak jetkanja uklanja zaostatni sloj, stvara poroznosti na caklini i demineralizira dentin kako bi se postigla mikroretencijska površina (4). Nakon toga, nanosi se temeljni premaz bogat otapalom (hidrofilni funkcionalni monomer), nakon čega slijedi vezivna smola (hidrofobna smola za umreživanje), koja se mora polimerizirati (3). Prvobitno su se jetkajuće-ispirujući adhezijski sustavi sastojali od tri odvojena koraka nanošenja (tj. kondicioniranja, temeljnog premaza i nanošenja adhezivne smole). U potrazi za pojednostavljenjem, razvijen je dvostupanjski pristup jetkanja i ispiranja kako bi se spojili koraci temeljnog premaza i adhezivne smole (4).

Trenutačno se adhezijska veza na caklini još uvijek najbolje postiže upotrebom jetkajuće-ispirujućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava te se za caklinu smatra „zlatnim standardom“. Početno napredovanje napravio je 1955. Michael Buonocore objavivši rad u kojem je izvijestio o poboljšanju veze između akrilne smole i cakline nakon površinskog tretmana s fosfornom kiselinom (30).

Jetkanje s 30 do 40 % fosfornom kiselinom ($\text{pH} = 0,1-0,4$) uklanja oko 10 μm cakline i selektivno otapa kristale hidroksiapatita unutar prizmatične i interprizmatične cakline. To povećava mikroskopsku hrapavost, površinu i energiju. Jednostavna primjena hidrofobne adhezijske smole učinkovito infiltrira udubine kapilarnim privlačenjem. Nakon in situ polimerizacije, formiraju se mikro- i makro-poroznosti koje su odgovorne za trajno mikromehaničko spajanje postignuto na caklini nakon postupka jetkanja i ispiranja (4, 7, 31). Ova veza s caklinom ne samo da učinkovito brtvi marginalni rub restauracije, već i štiti ranjiviju vezu s dentinom od degradacije (32).

Na dentinu, fosforna kiselina uklanja zaostatni sloj dok istodobno demineralizira dentin na dubini od 3 μm do 5 μm , eksponirajući tako kolagena vlakna koja su gotovo osiromašena od hidroksiapatita. Izložena kolagena vlakna djeluju kao mikroretencijska mreža za mikromehaničko spajanje monomera smole koji difundiraju u nju i polimeriziraju in situ, na kraju formirajući hibridni sloj (33). Tijekom nanošenja jetkajuće-ispirućih adhezijskih sustava, može doći do kolapsa kolagena vlakana nakon postupka sušenja demineraliziranog dentina, što dovodi do sniženja vezne čvrstoća (7). Budući da treba sačuvati kolagena vlakna od kolapsa potrebna je prisutnost vlažne demineralizirane površine dentina (34). Međutim, metode za kontrolu vlage na površini dentina i održavanje izvorne strukture kolagenih vlakana vrlo su subjektivne i tehnički osjetljive (27). Zbog inertne prirode kolagenih vlakana i niskog afiniteta monomera za kolagen osiromašen hidroksiapatitom, pravo kemijsko prijanjanje između kolagena i metakrilatnih monomera malo je vjerojatno (4).

Prednost jetkajuće-ispirućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava je izvrsno vezanje uz caklinu i optimalna debljina hibridnog sloja. Kao nedostaci navode se varijabilnost tehnike, pogotovo prilikom adhezije na dentin jer trajanje jetkanja, presušeni dentin i/ili zaostala vlažnost dentina nakon ispiranja može značajno utjecati na veznu čvrstoću (35).

1.1.4.2.2. Samojetkajući adhezijski sustavi

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi koji ne koriste poseban korak jetkanja poznati su kao samojetkajući adhezijski sustavi. Oni ne uklanjaju zaostatni sloj, već ga rastapaju, čine ga permeabilnim za monomere i ugrađuju u novonastali hibridni sloj (4, 31). Pristup samojetkanja zasniva se na primjeni kiselih monomera koji se ne ispiraju i koji istovremeno kondicioniraju i infiltriraju dentin i caklinu (36). Što se tiče jednostavnosti korištenja i osjetljivosti na tehniku, ovaj se pristup čini klinički najperspektivnijim. Eliminirajući fazu ispiranja, ne samo da skraćuje vrijeme kliničke primjene, već i značajno smanjuje osjetljivost tehnike ili rizik od

pogrešaka tijekom primjena (37). Osjetljivost tehnike povezana s vezivanjem za dehidrirani demineralizirani dentin je eliminirana, kolaps kolagene mreže je spriječen, budući da se monomeri infiltriraju istovremeno dok se demineraliziraju (36). Teoretski, na ovaj se način također sprječava nepotpuna infiltracija smole (38). Budući da se zaostatni sloj ne uklanja prije samog postupka adhezije, sprječava se ponovno vlaženje dentina dentinskom tekućinom iz dentinskih tubula, a zabilježeno je i smanjenje postoperativne osjetljivosti (39). Zbog ostataka bakterija u zaostatnom sloju, danas se u samojetkajuće adhezijske sustave nastoje inkorporirati antibakterijska sredstva poput MDPB-a (4, 36).

Samojetkajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi temeljeni su na fosfatnim ili polikarboksilnim monomerima i kiselinama koji čine samojetkajuće temeljne premaze, objedinjujući dvije početne faze u adhezijskom postupku. Sastav samojetkajućih adhezijskih sustava prilično je jedinstven jer sadrže visoke koncentracije vode i kiselih monomera. Osiguravajući ionizacijski medij za funkcionalne monomere, voda je neizostavan sastojak trenutnih samojetkajućih sustava (6). Funkcionalni monomer karakteriziran je barem jednom skupinom koja se može polimerizirati i funkcionalnom skupinom, koja može služiti u različite svrhe, kao što je vlaženje i demineralizacija supstrata. Pokazalo se da funkcionalne skupine sposobne otpuštati jedan ili više protona, kao što su karboksilne, fosfatne i fosfonatne skupine, također mogu imati potencijal za kemijsko vezanje na kalcij u hidroksiapatitu (40). Koncept „adhezije-dekalcifikacije“ nalaže da funkcionalni monomer ili dekalificira ili se veže za podlogu zuba. Prema ovom konceptu, funkcionalna skupina monomera (karboksilna ili fosfatna) stupa u ionsku interakciju s kalcijem u hidroksiapatitu. Ovisno o stabilnosti nastalog kompleksa kalcij-monomera u adhezivnoj suspenziji, ova ionska veza može se ili razgraditi i demineralizirati površinu zuba otpuštanjem kalcija i fosfata iz površine zuba ili ostati hidrolitički stabilna što rezultira kemijskom vezom između kalcija i monomera, odnosno kalcij-monomernom soli (40, 41). Točnije, monomeri na bazi karboksilne kiseline poput 4-MET i monomeri na bazi fosfata, kao što je fenil-P i 10-MDP prisutni u samojetkajućim adhezijskim sustavima imaju potencijal kemijskog vezivanja za kalcij tvoreći stabilne soli kalcij-fosfata i kalcij-karboksilata, zajedno sa samoograničenim učinkom dekalifikacije površine. Koristeći rendgensku fotoelektronsku mikroskopiju (XPS), Yoshida i suradnici pokazali su da 10-MDP premašuje potencijal vezivanja 4-MET i fenil-P (11).

Hidrolitička stabilnost samog monomera je također važna, posebno u pogledu trajnosti veze (10, 17, 27).

Voda je potrebna za disocijaciju slabog kiselog metakrilata monomera u ionizirani oblik za

prodiranje u zaostatni sloj i mineralizirani dentin. Visoke koncentracije vode potaknule su pitanja o potencijalno štetnim učincima na polimerizaciju, s obzirom na to da je potpuno uklanjanje vode nerealno. Takva hidrofilnost čini ove adhezijske sustave vrlo propusnim i smanjuje njihovu sposobnost hermetičkog zatvaranja površina dentina. To se također odnosi na visoke koncentracije otapala, koje mogu uzrokovati nepotpunu polimerizaciju smole u slučajevima nepotpunog isparavanja (27).

Samojetkajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi predstavljaju šestu i sedmu generaciju dentalnih adheziva. S obzirom na broj faza primjene mogu se podijeliti na dvokomponentne i jednokomponentne adhezijske sustave (4, 36). Stupanj demineralizacije cakline i interakcija s zaostatnim slojem i dentinom koji se nalazi ispod ovisi o agresivnosti adheziva, tj. pH i kemijskom sastavu (42, 43). Stoga, samojetkajući adhezijski sustavi prvenstveno se mogu podijeliti prema kiselosti i posljedičnoj agresivnosti na: krajnje blage, blage, umjereno jake i jake (4, 5, 31, 36, 44).

Krajnje blagi caklinsko-dentinski adhezijski sustavi imaju $\text{pH} > 2,5$, a hibridni sloj je debljine oko 300 nm omogućujući „nano-interakciju“ (36) u suprotnosti s tradicionalnim, debljim hibridnim slojem.

Blagi caklinsko-dentinski adhezijski sustavi imaju pH oko 2, a hibridni sloj je debljine oko 1 μm . Mehanizam vezivanja blagih samojetkajućih adhezijskih sustava na dentin također se temelji na hibridizaciji s tom razlikom što se formiraju samo submikronski hibridni slojevi i stvaranje smolastih produžetaka je manje izraženo. Unutar takvih submikronskih hibridnih slojeva, budući da je dentin demineraliziran samo površinski, kolagena vlakna nisu potpuna ogoljena od hidroksiapatita (za razliku od jetkajuće-ispirućih adhezijskih sustava), ostavljajući kristale hidroksiapatit oko kolagenih vlakana. Hidroksiapatit može poslužiti kao receptor za dodatno kemijsko vezivanje (1, 11). Dodatna kemijska interakcija između monomera i zaostalog hidroksiapatita objašnjava zadovoljavajuću učinkovitost blagih samojetkajućih adhezijskih sustava (4). Međutim, takva interakcija samojetkajućih adheziva sa zubnim tkivom u velikoj je mjeri ovisna o vrsti kiselog funkcionalnog monomera i na kraju o ukupnom sastavu adhezijskog sustava. To općenito rezultira većom varijacijom u učinku adhezije različitih samojetkajućih adhezijskih sustava koja su trenutno dostupna nego jetkajuće-ispirućih adhezijskih sustava kod kojih se svi uvelike oslanjaju na upotrebu fosforne kiseline i naknadnu infiltraciju monomera (11).

Umjereno jaki caklinsko-dentinski adhezijski sustavi imaju pH između 1 i 2 te je hibridni sloj debljine između 1 μm i 2 μm . Pokazuju morfološke značajke koje se nalaze između

blagih i jakih samojetkajućih adhezijskih sustava (45).

Jaki caklinsko-dentinski adhezijski sustavi imaju pH manji od 1, a hibridni sloj je debljine oko 4 μm . Temeljni mehanizam vezivanja se prvenstveno temelji na difuziji. U dentinu, jaki samojetkajući adhezijski sustavi pokazuju prilično duboke učinke demineralizacije i dovode do mehanizma vezivanja i morfologije slične onoj koju proizvode jetkajuće-ispirući adhezijski sustavi. Prilikom adhezije na caklinu, jaka samojetkajuća adhezijska sredstva općenito imaju bolju izvedbu od samojetkajućih adhezijskih sustava s višim pH (1).

Važno je istaknuti da dubina infiltracije dentina i debljina hibridnog sloja nisu prediktor vezne čvrstoće (43). Za caklinu, s druge strane, kapacitet demineralizacije je u korelaciji s veznom čvrstoćom te se najslabijim svojstvom samojetkajućih adhezijskih sustava smatra njihov potencijal vezivanja za caklinu (44). Dok spajanje na caklinu može ostati problem (46), posebno s blagim samonagrizavajućim adhezijskim sustavima, spajanje na dentin postiglo je rezultate usporedive s onima dobivenim zlatnim standardnim adhezijskim sustavima za jetkanje i ispiranje u tri koraka (4, 9).

1.1.4.2.3. Univerzalni (višenamjenski) adhezijski sustavi

Univerzalni odnosno višenamjenski adhezijski sustavi, uvedeni su na tržište 2011. godine, istekom patenta za molekulu 10-MDP (10-metakriloiloksidecil dihidrogen fosfat) iz Kuraraya. Mogu se upotrebljavati kao jetkajuće-ispirući, samojetkajući ili kao selektivno-jetkajući za caklinu (14, 47). Sadrže komponente koje im osim na tvrda zubna tkiva omogućuju adheziju na aluminijski, metal, cirkonij i različite keramike (48). Stoga se nazivaju i „višemodnim, višenamjenskim“ caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavima (49). Nadalje, imaju potencijal kemijske adhezije. U svom sastavu sadrže specifične karboksilatne i/ili fosfatne monomere, blage do umjerene kiselosti, koji se ionski vežu na kalcij iz hidroksiapatita. Najčešći funkcionalni monomer je upravo 10-MDP koji indicira površinsko otapanje hidroksiapatita s naknadnim stvaranjem MDP kalcijevih netopljivih soli (11, 50). Kiseli monomeri su modificirane akrilatne smole fosforne kiseline koji s jedne strane sadrže hidrofilnu fosfatnu grupu koja ostvaruje kemijsku vezu s tvrdim zubnim tkivima, a s druge strane hidrofobnu metakrilatnu grupu koja omogućuje vezanje za kompozitni materijal (16). Istraživanja su pokazala da 10-MDP tvori stabilan kolagen-fosfatni kompleks s kolagenom prisutnim u dentinu, kreirajući MDP-kalcijeve soli koje se talože na kolagenom okviru dentina, što ga štiti od hidrolitičke razgradnje (51).

Koncentracija 10-MDP varira između različitih univerzalnih adhezijskih sustava, što utječe na

njihovu veznu čvrstoću. Pokazalo se da što je veća koncentracija monomera, to je viša vezna čvrstoća (52). Neke studije su izvijestile o stvaranju "nano-sloja" između 10-MDP i strukture zuba. Pojava ovog fenomena može pridonijeti dugovječnosti veze (53). Osim MDP monomera u sastavu univerzalnih adhezijskih sustava mogu se nalaziti još i dipentaeritritol pentakrilat fosfat (PENTA), glicerol-fosfat dimetilakrilat (GPDM) i bifenol metakrilat (BPDM) (54). Univerzalni adhezijski sustavi u svom sastavu sadrže vodu, koja je potrebna za disocijaciju hidrofobnih kiselih monomera. Iako je potrebno malo vode, previše vode može rezultirati ne potpunom polimerizacijom adhezijskog sustava i povećanom hidrolizom nakon polimerizacije. Kao dodatno otapalo koristi se aceton ili etanol koji tijekom procesa sušenja pomažu u uklanjanju i isparavanju vode te povećavaju infiltraciju smole u tvrda zubna tkiva (55).

1.1.4.3. Podjela prema otapalu

Prema definiciji, otapala su tvari koje mogu otopiti ili raspršiti jednu ili više tvari (6). Otapala su odgovorna za razrjeđivanje monomera smole, poboljšavajući njegovu difuziju kroz demineraliziranu, inherentno vlažnu matricu dentina i predstavljaju važnu ulogu u uklanjanju vlage iz supstrata tijekom isparavanja (56). Otapala koja se koriste u adhezijskim sustavima su voda, alkohol i aceton (6). Niska viskoznost temeljnih premaza i/ili adhezijskih smola djelomično je posljedica otapanja monomera u otapalu i poboljšava sposobnost difuzije u mikroretencijsku površinu zuba (4). Vlažna priroda dentina omogućuje dobro vlaženje samo kada se primjenjuje hidrofilna veza. Visoke vrijednosti vezne čvrstoće s dentinom, slične onima postignutim u caklini, dobivene su nakon razvoja hidrofilnih monomera i njihovog povezivanja s organskim otapalima (4, 27, 57).

Kod jetkajuće-ispirućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, glavna funkcija otapala, prisutnog unutar temeljnog premaza je potpomaganje dobrog prodiranja monomera u kolagenu mrežu demineraliziranog dentina. U slučaju vezivanja za osušeni, otapalo bi također trebalo biti sposobno ponovno proširiti urušenu mrežu (58). Kod samojetkajućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava upotreba vode kao otapala je neophodna kako bi se osigurala ionizacija kiselih monomera (39).

Vrsta otapala uvjetuje vezanje na suhi ili vlažan dentin. Kolagen je jedan od važnih čimbenika u određivanju vezivanja na dentin. Jetkanjem dentina dolazi do uklanjanja zaostalog sloja i minerala iz strukture dentina, pri čemu dolazi do otkrivanja kolagenih vlakana. Područja s kojih

se uklanjanju minerali ispunjena su vodom koja djeluje kao plastifikator za kolagen i čuva mjesto za infiltraciju smolom. Ukoliko dođe do kolapsa kolagenih vlakana, organska matrica je denaturiran i adhezivna smola ne može formirati hibridni sloj. Osnova međudjelovanja adhezijskog materijala i dentina je infiltracija vodom popunjenih prostora između kolagenih fibrila hidrofilnim monomerom te zamjenom vode polimerizirajućom organskom matricom, poslije evaporacije otapala. Voda kao otapalo ima mogućnost reekspandiranja i vlaženja kolagene mreže te se nanosi na suhi dentin kako se ne bi dodatno razrijedio monomer. Aceton nema sposobnost reekspandiranja i infiltracije presušene, kolabirane kolagene mreže te se nanosi na vlažan dentin gdje je kolagena mreža u ekspaniranom stanju. Alkohol ima pogodnost nanošenja na suh i na vlažan dentin (54).

1.1.4.4. Podjela prema broju komponentni

Podjela prema broju komponenti je zapravo podjela prema broju kliničkih faza rada. Klinička aplikacija može ići u nekoliko koraka, stoga razlikujemo:

- trokomponentne
- dvokomponentne
- jednokomponentne caklinsko-dentinske adhezijske sustave (1).

Trokomponentni caklinsko-dentinski adhezijski sustavi podrazumjevaju jetkanje, nanošenje temeljnog premaza te nanošenje adhezivne smole kao tri zasebna koraka. Oni su najsloženiji za korištenje u kliničkom radu, ali prema znanstvenim istraživanjima rezultiraju najvišom veznom čvrstoćom te najvećom otpornošću na neuspjeh (17).

Dvokomponentni caklinsko-dentinski adhezijski sustavi spajaju pojedine korake, no s obzirom na interakciju s tvrdim zubnim tkivom razlikujemo: dvokomponentne jetkajuće-ispiruće caklinsko-dentinske adhezijske sustave i dvokomponentne samojetskajuće caklinsko-dentinske adhezijske sustave.

Kod *dvokomponentnih jetkajuće-ispirućih* caklinsko-dentinski adhezijskih sustava jetkanje se odvija kao zaseban korak, dok su nanošenje temeljnog premaza i adhezivne smole spojeni u jedan korak. Prednosti su najbolja adhezijska veza koja se ostvaruje s caklinom te jednostavnija upotreba u odnosu na trokomponentne. Nedostaci su mogućnost pogreške pri nanošenju od strane operatera te pojačana hidrolitička degradacija.

Kod *dvokomponentnih samojetkajućih* caklinsko-dentinski adhezijskih sustava dva koraka su kombinacija jetkanja i temeljnog premaza nakon čega slijedi nanošenje smole. Prva bočica sadrži samojetkajući temeljni premaz, a druga vezivno sredstvo. Samojetkajući temeljni premaz modificira zaostali sloj na površini dentina. Prednosti su brza aplikacija, smanjena mogućnost greške prilikom aplikacije adhezijskog sustava te mogućnost ostvarivanja dodatne kemijske veze na dentinu. Nedostaci su mogućnost mikropropuštanja budući da ne postoji jetkanje ortofosfornom kiselinom.

Jednokomponentni caklinsko-dentinski adhezijski sustavi objedinjuje sve korake u jednoj bočici što podrazumjeva spajanje samojetkajućeg temeljnog premaza i vezivne smole (1, 17).

1.2. Kompozitni materijali u dentalnoj medicini

1.2.1. Sastav kompozitnih materijala

Općenito, kompozit je višefazni materijal koji pokazuje svojstva obiju faza gdje su faze komplementarne, što rezultira materijalom s poboljšanim svojstvom. Druga definicija navodi da je kompozitni materijal sastavljen od dva ili više sastavnih materijala sa značajno različitim fizičkim ili kemijskim svojstvima koji ostaju odvojeni i različiti na makroskopskoj ili mikroskopskoj razini unutar gotove strukture. U dentalnoj medicini, kompozitni materijali su restorativni materijali u boji zuba koji se sastoje od organske faze (uglavnom akrilnih monomera), anorganskog punila ili disperzne faze; i spojnog sredstva na bazi silana koje poboljšava interakciju punila i smole (59).

Organska (smola) faza osnova je kompozita u koju se dodaju ostali sastojci. Sastoji se od polimerizirajućih monomera s dvostrukim $C=C$ vezama koji se nakon svjetlosne aktivacije fotoinicijatora koji stvaraju slobodne radikale pretvaraju u visoko umreženi polimer s $C-C$ vezama (60). Kompozitni materijali općenito se sastoje od anorganskih čestica punila raspršenih u polimernoj matrici. Čestice punila obložene su silanom koji omogućuje kemijsko spajanje njihove površine s metakrilatnom mrežom. Faza smole temelji se na različitim kombinacijama bifunkcijskih metakrilata koji pokazuju najmanju toksičnost (61). U većini komercijalno dostupnih kompozitnih materijala, matrica (smola) sadrži aromatski bazni monomer bisfenol-A glicidil dimetakrilat (Bis-GMA). Bis-GMA je monomer dugog lanca s dvije metakrilatne skupine dostupne za polimerizaciju unakrsnog povezivanja. Međutim, zbog svoje velike molekularne mase, vrlo je viskozan i brzo doseže točku gela fotopolimerizacije,

što rezultira relativno niskim stupnjem konverzije zbog usporavanja difuzije monomera do radikalnih mjesta na relativno imobiliziranoj mreži struktura (62).

S obzirom na navedeno, usprkos dobroj čvrstoći i malom skupljanju, nedostaci Bis-GMA manifestiraju se u tome što limitira udio čestica punila te u manjem stupnju konverzije. Nedovoljna polimerizacija dovodi do degradacije kompozitnog materijala i slabljenja njegovih fizičkih karakteristika te štetnog učinka na pulpu zuba (59).

Bis-GMA se često kombinira s monomerima za razrjeđivanje niske molekularne mase poput trietilenglikol-dimetakrilata (TEGDMA). TEGDMA povećava molekularnu pokretljivost u procesu polimerizacije, odgađa točku gela foto-polimerizacije zbog svoje niske viskoznosti odnosno povećava stupanj konverzije (63). Također, omogućava veću količinu punila kojim se postižu optimalna mehanička svojstva, modul elastičnosti i otpornost na trošenje (64, 65). Međutim, negativan učinak koji nastaje dodavanjem monomera niske molekulске mase je veće polimerizacijsko skupljanje materijala (60).

Kao glavna smola u kompozitnim materijalima, koristi se i uretan dimetakrilat (UDMA). Karakterizirana je niskom viskoznošću, pa nije potrebno dodavati niskoviskozne komonomere (66).

Nedostaci kompozitnih materijala koji se temelje na metakrilatima su nepotpuna polimerizacija i umrežavinje što dovodi do oko 10 % zaostalih molekula od ukupne količine neizreagiranih C=C veza (63). Također su skloni apsorpiranju vode i hidrolizi koja dovodi do rastvaranja polimera. Još jedan od nedostataka je polimerizacijsko skupljanje. Zbog većeg broja monomera koji prelazi u polimer, materijal koji ima veći postotak organskog dijela ima veće polimerizacijsko skupljanje koje može dovesti do naprezanja i nastajanja rubne pukotine te posljedično kompromitiranja adhezijske veze na tvrdom zubnom tkivu (67).

Na svojstva kompozitnih restaurativnih materijala značajno utječu uključena punila. Anorganska punila se najčešće dodaju polimerima radi poboljšanja rastezne i tlačne čvrstoće, otpornosti na abraziju, dimenzijske i toplinske stabilnosti te drugih svojstava materijala. Moderni kompozitni sustavi sadrže punila kao što su kvarc, koloidni silicij i silikatno staklo koje sadrži barij, stroncij i cirkonij. Većim udjelom punjenja, bolja su fizička svojstva kompozitnih materijala. S povećanjem sadržaja punila, smanjuje se polimerizacijsko skupljanje, toplinska rastezljivost i upijanje vode (68).

S druge strane, s povećanjem sadržaja punila općenito se povećavaju tlačna i rastezna čvrstoća, modul elastičnosti i otpornost na trošenje. Punila koja se koriste u dentalnim kompozitima izravno utječu na njihov radiopacitet, otpornost na abraziju, modul savijanja i toplinsku rastezljivost. Polimerizacijsko skupljanje u velikoj je korelaciji s volumetrijskom količinom punila u kompozitu (69).

Jedan od najčešćih kriterija za klasifikaciju dentalnih kompozitnih materijala je veličina čestica punila.

Prema veličini čestica razlikujemo:

- makropunilo - veličina čestica 10-100 μm
- midipunilo - veličina čestica 1-10 μm
- minipunilo - veličina čestica 0,1-1 μm
- mikropunilo - veličina čestica 0,01-0,1 μm
- nanopunilo - veličina čestica 0,005-0,01 μm

Makročestice imaju za posljedicu slabu poliranost površine tj. visoku hrapavost. Manje čestice svojom velikom površinom ograničavaju udio punila u polimernoj matrici, što dovodi do slabijih mehaničkih svojstava, loših fizičkih svojstava, većem polimerizacijskom skupljanju i ograničenju indikacije za primjenu u područjima s niskim žvačnim silama (70, 71). Danas su proizvedeni hibridni kompozitni materijali koji sadržavaju barem dvije skupine čestica različitih dimenzija, što doprinosi značajnom poboljšanju mehaničkih svojstava optimizacijom pakiranja čestica u polimernoj matrici, točnije omogućavajući veće udjele punila (72).

Međugranično vezivno sredstvo odnosno sredstvo za spajanje kao bifunkcijska molekula ima funkcionalne skupine za kemijsko povezivanje anorganskog punila i polimerne matrice. Najčešće je korišten silan punim nazivom 3-metakriloksi-propiltrimetoksisilan (γ -MPS) (73). Jedan kraj molekule može se vezati na hidroksilne skupine anorganskog punila reakcijom kondenzacije, a drugi kraj je sposoban kopolimerizirati u polimernu matricu (74). Mehanička svojstva dentalnih materijala uvelike ovise o interakciji, ili nedostatku iste, između čestica punila i polimerne matrice. Raspodjela i prijenos naprezanja između krućeg anorganskog punila karakteriziranog visokim modulom elastičnosti i fleksibilnijeg metakrilatnog polimera sa značajno nižim modulom elastičnosti, ključna je za učinkovitost. Uloga vezivnog sredstva je spriječiti degradaciju i lom materijala, osiguravajući stabilnu vezu između organske matrice i anorganskog punila (75). Silan, premda je količinski najmanje zastupljen u kompozitnom

materijalu, ima snažan utjecaj na mehanička svojstva, povećavajući čvrstoću materijala i do 50 % (76). Silanizacijom se unaprijeđuje hidrolitička stabilnost kompozitnog materijala tako da se kemijskim vezanjem silana i čestica silicija reducira broj hidrofilnih mjesta, a samim time i apsorpcija vode (77, 78).

Većina suvremenih restaurativnih kompozita polimerizira se vidljivim svjetlom. Klasični sustav fotoinicijatora koji se sastoji od kamforkinona i tercijarnog amina još uvijek je dominantan, iako se neki novi kemijski spojevi fotoinicijatora koriste kao dodaci sustavu kamforkinon-amin (79). Apsorpcijski spektar kamforkinona je između 400 nm i 550 nm (maksimum na 468 nm). Kada adekvatna valna duljina svjetlosti dopre do kamforkinona, foton inducira stvaranje kompleksa kamforkinona s koinicijatorom tercijarnim aminom pri čemu se stvara aminoalkil radikal koji može pokrenuti proces polimerizacije u monomeru (80).

U sastavu kompozitnih materijala ulaze još i inhibitori polimerizacije koji poboljšavaju kemijsku stabilnost kompozita i vijek trajanja, fotostabilizatori za stabilnost boje i pigmenti za različite nijanse. Kao inhibitori polimerizacije najčešće se koriste hidrokinon ili monometil eter. Najčešći korišteni predstavnik stabilizatora je 2-hidroksi-4-metoksi-benzofen (66).

1.2.2. Polimerizacija

Organska faza kompozitnog materijala izrađena je od monomera, koji se polimerizacijom vežu u polimere i tvore trodimenzionalnu mrežu koja je ispunjena punilima te se na taj način poboljšavaju fizikalna i mehanička svojstva mreže. Monomeri se povezuju u polimere lančanom reakcijom polimerizacije tj. radikalnom polimerizacijom preko istih funkcionalnih grupa koje su najčešće dvostruke ugljikove veze. Osvjetljavanjem plavim svjetlom halogen ili LED žarulje započinje stvrdnjavanje kompozitnog materijala. Osim svjetlosnom aktivacijom, kompozitni materijali mogu se stvrdnjavati i kemijskom aktivacijom (81). Stvrdnjavanje kompozita odvija se u tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija (82).

Inicijacija je prva faza lančane reakcije polimerizacije u kojoj se svjetlosnom energijom aktivira fotoinicijator. Homolitičkom razgradnjom fotoinicijatora stvara se slobodni radikal. Slobodni radikali su vrlo reaktivna vrsta međuspoja kemijske reakcije koji posjeduju slobodni elektron čime započinju reakciju polimerizacije. Pod utjecajem slobodnog radikala dolazi do kidanja dvostruke ugljikove veze na prvoj molekuli monomera stvarajući makroradikal. Makroradikal koji je spoj slobodnog radikala i molekule monomera dalje reagira spajanjem sa

sljedećom molekulom monomera. Tako se prelazi u drugu fazu odnosno fazu propagacije.

Tijekom **faze rasta tj. propagacije** odvija se uzastopna adicija velikog broja monomerskih molekula pri čemu se stvaraju kovalentne veze između atoma ugljika i nastaju dugolančani polimeri. Mostovi kovalentnih veza povezuju lance i tvore umreženu strukturu. Unutar strukture koja se brzo skrućuje, određeni neizreagirani monomeri ostaju zarobljeni.

Faza **terminacije** je završni stupanj u kojem dolazi do zaustavljanja rasta polimernog lanca kao posljedica bimolekularne reakcije nastalih radikala. U toj fazi je onemogućeno dodavanje novih molekula monomera (66).

Pomicanje i prostorna organizacija monomernih molekula odgovorni su za volumetrijske promjene tijekom polimerizacije. Promjene koje su na neki način klinički ekvivalent fazi inicijacije, propagacije i terminacije su prijelazni stadij, gel-točka i poslijegelacijski stadij.

Na početku procesa polimerizacije, smola ulazi u prijelazni stadij, tijekom koje je organska matrica u viskoznom plastičnom obliku, što joj omogućuje „tečenje“. U ovoj fazi monomeri se još uvijek mogu kretati ili „skliznuti“ na nove položaje unutar organske matrice. Proces polimerizacije se nastavlja, pri čemu se stvaraju veće molekule, a kompozit se stvrdnjava i homogenizira u čvrsto tijelo.

Točka, u kojoj bilo kakvo kretanje više nije moguće, naziva se gel točka i označava prijelaz iz prijelaznog stadija u poslijegelacijski stadij.

Materijal je u krutom elastičnom stanju, ali se i dalje skuplja. Ovo skupljanje uzrokuje pojavu naprezanja. Geliranje se može promatrati kao trenutak u kojem molekule unutar materijala više ne mogu kompenzirati skupljanje. Ukupno skupljanje materijala određeno je fazom prije geliranja, tijekom koje se materijal još uvijek može kontrolirati i sposoban je kompenzirati svjetlosnu polimerizaciju (83).

Visok stupanj polimerizacije kompozitnih materijala bitan je za optimalna fizikalna svojstva i kompatibilnost s biološkim strukturama. Zaostale nepretvorene metakrilatne skupine koje se mogu nalaziti u donjim dijelovima slabo polimeriziranih kompozitnih ispuna predstavljaju ne samo citotoksične i genotoksične rizike, već i njihova topljivost može uzrokovati stvaranje pukotina i pojavu sekundarnog karijesa (84, 85). Općenito, kompoziti aktivirani vidljivim plavim svjetlom polimerizirani polimerizacijom slobodnih radikala tvore visoko umreženu, trodimenzionalnu mrežu i postižu maksimalni stupanj konverzije od oko 50 do 80 % (86-88). Stupanj konverzije je omjer dvostrukih ugljikovih metaakrilnih veza pretvorenih u jednostruke

kao rezultat polimerizacije (89).

U stvarnim uvjetima nije ostvariva idealna situacija u kojoj bi stupanj konverzije prilikom polimerizacije bifunkcijskih metakrilatnih smola dosegao 100 %. Razlog tome je imobilizacija molekula monomera, zarobljavanje molekula monomera unutar polimerne strukture i posljedično ograničavanje daljnje konverzije zbog porasta viskoznosti tijekom polimerizacije (90).

Polimerizacija kompozitnih materijala također ovisi o mnogim unutarnjim čimbenicima: osim sastava organske matrice, oni uključuju vrstu fotoinicijatora (91), boju i stupanj translucencije materijala (92). Osim karakteristika materijala, dubina stvrdnjavanja kompozitnih materijala ovisi o nekoliko čimbenika povezanih s izvorom svjetlosne polimerizacije, kao što su spektralna emisija (raspodjela valne duljine), intenzitet svjetlosne energije (93), trajanje izlaganja svjetlosti (94) i udaljenosti izvora svjetlosti od površine kompozita (95).

Većina pretvorbe monomera događa se tijekom polimerizacije svjetlom koja traje između 10 i 30 s. Međutim, značajan dio polimerizacije nastavlja se odvijati „u mraku“, nakon završetka svjetlosnog polimeriziranja (90). Naknadna polimerizacija prouzročena je slobodnim radikalima na krajevima polimerne mreže i molekulama monomera koje su u visokom stupnju imobilizirane tijekom svjetlosne polimerizacije. Oni nastavljaju polimerizaciju, ali sa znatno sniženom brzinom reakcije. Naknadno umreživanje obično završava unutar 24 sata nakon stvrdnjavanja, ali u nekim materijalima može trajati do 7 dana (96). Zbog slabljenja polimerizirajućeg svjetla koje prolazi kroz kompozit, stupanj konverzije kompozitnog sloja uvijek je heterogen do određene mjere (97).

1.2.3. Polimerizacijsko skupljanje i polimerizacijski stres

U sustavima polimernih kompozita, formiranje mreže makromolekularnog lanca iz monomera uključuje pretvorbu međumolekularnih udaljenosti od 0,3 nm do 0,4 nm pod utjecajem Van der Waalsovih sila u duljinu od oko 0,15 nm zbog nastanka kovalentnih veza (98). Ovo je pozadina polimerizacijskog skupljanja, kemijske reakcije svojstvene smolama i posljedične pojave usko koreliranog polimerizacijskog stresa, jednog od glavnih nedostataka dentalnih kompozitnih materijala (99). Volumetrijsko polimerizacijsko skupljanje komercijalnih kompozita iznosi od 1,5 % do 6 % (100).

Postoje tri osnovna oblika polimerizacijskog skupljanja: slobodno, efektivno i skupljanje između zidova kaviteta.

Kod *slobodnog skupljanja*, u slučaju da kompozitni materijal ne leži na čvrstoj površini s okomitim stijenkama, materijal će se skupljati prema središtu. Budući da skupljanje nije spriječeno ni na koji način, neće biti zaostalih naprezanja.

Efektivno skupljanje, manifestirati će se ako je kompozitni materijal povezan s jednom čvrstom površinom. Gubitak volumena kompenzirat će se skupljanjem prema površini vezivanja te neće biti nastanka naprezanja.

Kod *skupljanja između suprotnih stijenki kaviteta*, naprezanje izazvan svjetlosnom polimerizacijom pojavit će se ako je skupljanje ometano suprotnim stijenkama, kao sila koja vuče kompozit iz stijenki kaviteta. Ako stres premaši veznu čvrstoću, veza će popustiti i pojavit će se rubne mikropukotine. Svjetlosna polimerizacija kompozitnih materijala može uzrokovati polimerizacijski stres koji bi mogao oštetiti vezu sa zubnim tkivom, uzrokovati rubne pukotine i mikropropusnost (101).

Ne postoji dokazana povezanost između polimerizacijske kontrakcije kompozitnih restauracija i njihovog kliničkog ishoda. Međutim, postoje naznake da je pojava sekundarnog karijesa kod kompozitnih ispuna, glavnog razloga njihove zamjene, povezana s pojavom gubitkom veze zuba i kompozitnog materijala i prijelomom tvrdih zubnih tkiva, a sve su to posljedice polimerizacijskog stresa. Polimerizacijski stres je u kliničkom smislu važniji od polimerizacijskog skupljanja (100).

Polimerizacijski stres vrlo je složen fenomen, jer ovisi o više čimbenika. Formulacija materijala i njihova inherentna svojstva, geometrija kaviteta, debljina materijala te intenzitet polimerizacijske svjetlosti igraju bitnu ulogu u razvoju naprezanja i/ili prijenosu na strukture zuba.

Polimerna matrica formulirana s monomerima visoke molekularne mase rezultirat će nižim vrijednostima skupljanja od onih formuliranih s monomerima niske molekularne mase (102). Veličina, broj funkcionalnih metakrilatnih skupina i viskoznost monomera igraju važnu ulogu u volumetrijskom skupljanju kompozitnog materijala. Opseg skupljanja ovisi o molekularnom stupnju slobode i funkcionalnosti smolastih monomera. Za monomere slične viskoznosti, polimerizacijsko skupljanje raste s njihovom funkcionalnošću, a u slučaju monomera slične funkcionalnosti, skupljanje se povećava kako se smanjuje viskoznost. To implicira da na skupljanje utječu funkcionalnosti monomera, molekularna struktura, molekularna masa i veličina (72).

Kompoziti s relativno visokim udjelom anorganskih punila pokazuju niže vrijednosti skupljanja, ali i veću krutost u usporedbi s materijalima s manjim opterećenjem punila (103, 104). Taj je učinak vjerojatno povezan s manjom količinom smole dostupne za polimerizaciju i kontrakciju, ali i s nižim stupnjem konverzije koji se obično pokazuje u takvim kompozitnim formulacijama (59, 103, 104).

Stoga omjer polimerne matrice/punila ima dominantan učinak na razvijenu deformaciju i naprezanje, a visoke vrijednosti skupljanja, u kombinaciji s rastućim modulom elastičnosti, stvaraju povećano naprezanje unutar strukture kompozita i područja vezivanja (100).

Prema literaturi, postoje tri inherentna svojstva kompozitnih materijala koja su ključna za veličinu naprezanja: volumetrijsko skupljanje, stupanj pretvorbe dvostrukih ugljikovih veza u jednostavne ugljikove veze i krutost materijala (modul elastičnosti). Složenost polimerizacijskog stresa oslanja se na činjenicu da su ove tri komponente međusobno povezane i teško je identificirati relativni doprinos svakog pojedinačnog čimbenika.

Volumetrijsko skupljanje rezultira stvaranjem naprezanja unutar materijala i na vezi tvrdo zubno tkivo- kompozitni materijal. Osim volumetrijskog skupljanja i nametnutih ograničenja kaviteta, viskoelastično ponašanje materijala također je jedna od važnih odrednica u razvoju polimerizacijskog naprezanja (103). Tijekom svjetlosne polimerizacije, ponašanje kompozita se mijenja iz viskoznog u viskoelastično. U viskoznom stadiju neće doći do razvoja naprezanja jer se naprezanja mogu djelomično ublažiti protokom i elastičnim naprezanjem u viskoelastičnom stadiju, kao i popustljivošću okolnih struktura. Postupno povećanje viskoznosti materijala smole također se događa tijekom pretvorbe, što rezultira gubitkom njegove fluidnosti (gel-faza) i sposobnost tečenja (faza vitrifikacije). Nakon gel-faze, kad kompozit izgubi svoju sposobnost tečenja i kad se povećaju njegova elastična svojstva, svaka dodatna promjena dimenzija zbog polimerizacijske kontrakcije stvara naprezanje (105, 106).

Veličina volumetrijskog skupljanja kompozitnih materijala određena je stupnjem konverzije matrice smole i volumnim udjelom punila. Svojstvo neraskidivo povezano sa stupnjem konverzije je polimerizacijsko skupljanje. Budući da je polimerizacijsko skupljanje linearna funkcija količine utrošenih dvostrukih veza, kompoziti s višim stupnjem konverzije skupljaju se više i mogu stvoriti veći polimerizacijski stres (107).

Veći stupanj konverzije također dovodi do većeg modula elastičnosti kompozitnog materijala (108). Odnos između stupnja konverzije i polimerizacijskog stresa je, međutim, vrlo složen i ovisi o konfiguraciji šupljina i dinamičkom razvoju modula elastičnosti tijekom svjetlosne polimerizacije. Stoga visoke vrijednosti stupnja konverzije samo ukazuju na mogućnost povećanog polimerizacijskog stresa, ali ga ne impliciraju nužno (109).

Prilikom volumetrijskog skupljanja tijekom procesa polimerizacije, dolazi do dinamičkog povećanja modula elastičnosti, što znači da se smanjuje sposobnost plastične deformacije; odnosno materijal postaje tvrdi. Ako se materijal može skupiti i ima dovoljno vremena za plastičnu deformaciju materijala, može doći do opuštanja i konačno naprezanje može biti nisko. Kod primjene kompozitnog materijala u stomatologiji, treba imati na umu da materijal mora biti vezan za strukturu zuba, smanjujući mogućnost materijala za plastičnu deformaciju (110). Posljedično, unutar kaviteta ili u situacijama kada je materijal sužen unutar dvije površine, sposobnost materijala za deformaciju i posljedično popuštanje naprezanja je niska i očekuje se da će razina naprezanja biti visoka (78).

Godine 1987. Feilzer i suradnici objavili su studiju koja pokazuje da se očekivana veličina naprezanja može procijeniti kroz omjer vezanih i slobodnih površina, također poznatog kao „faktor konfiguracije“, ili jednostavno „C-faktor“. Prema tim autorima, što je veći C-faktor (više spojenih površina), to je veća razina naprezanja. Nasuprot tome, veći omjer slobodnih stijenki bio bi odgovoran za niže vrijednosti naprezanja (111). Kaviteti s C-faktorom manjim od jedan stvaraju najmanji stres i on se povećava kako C faktor raste. Plića i šira preparacija kaviteta stvara manji stres u usporedbi s dubljim i užim kavitetom (112).

Iako učinak brzine polimerizacije na veličinu naprezanja nije u potpunosti razjašnjen, neki istraživači smatraju da sporija polimerizacija daje vrijeme dostupno za viskozno strujanje i lančanu relaksaciju u polimeru te usporava točku geliranja, to jest, što je viša brzina polimerizacije i veći intenzitet svjetlosti, veće je polimerizacijsko skupljanje zbog većeg stupnja pretvorbe (113). Polimerizacijsko skupljanje je najveće s visokim intenzitetom svjetlosti i brzim osvjetljivanjem dok je manje s postupnim stvrdnjavanjem i niskim intenzitetom (114). Budući da tip fotoinicijatora i omjer fotoinicijator/smola izravno utječu na brzinu polimerizacije i stupanj pretvorbe, moglo bi se smatrati da bi ova dva čimbenika također utjecala na brzinu i konačnu veličinu razvijenog stresa (107).

Preporuča se slojevito postavljanje kompozitnog materijala u kavitet. Kosi slojevi u debljini do 2 mm, osim u slučaju debeloslojnih kompozitnih materijala, proizvode manji polimerizacijski

stres (115). Obrazloženje je da skupljanje može biti manje štetno kada je manje spojenih stijenki kaviteta uključeno u svakoj fazi postupka restauracije. Slojevito stvrdnjavanje također povećava stupanj konverzije jer su tanki dijelovi podvrgnuti jačem intenzitetu polimerizacijske svjetlosti, pa je neto stupanj konverzije veći. To daje bolja mehanička svojstva, ali i veće skupljanje; no mijenja se i C-faktor (116).

1.2.4. Debeloslojni kompozitni materijali („bulk-fill“ kompoziti)

U posljednjem desetljeću, kompozitni materijali su se eksponencijalno i značajno razvile u pogledu svojih optičkih (bolja estetika) i mehaničkih svojstava. Međutim, neka od ograničenja su otpornost na lom, volumetrijska kontrakcija koja je posljedica polimerizacije materijala i razvoj polimerizacijskog stresa (117). Razvijena je tehnika slojevanja za postavljanje kompozitnih materijala kako bi se prevladalo polimerizacijsko skupljanje kompozita. Međutim, ova tehnika je dugotrajna, može dovesti do zaostajanja mjehurića zraka između uzastopnih slojeva kompozitnog materijala i nedovoljnog spajanja slojeva. Kako bi se smanjili neželjeni učinci kompozita, kao što je napetost stvorena na zubu ili adhezijskom sučelju, predložene su neke kemijske i strukturne promjene u sastavu kompozitnih materijala. To uključuje izmjene u organskoj matrici, količini, obliku ili površinskoj obradi anorganskih čestica (118).

Debeloslojni kompozitni materijali posjeduju niže skupljanje nakon polimerizacijske faze geliranja i veću reaktivnost na svjetlosnu polimerizaciju od većine konvencionalnih kompozita kao rezultat njihove povećane translucencije, poboljšavajući prodor svjetlosti i dubinu stvrdnjavanja (119). Spomenute značajke omogućuju postavljanje materijala u slojevima debljine 4 do 5 mm, skraćujući klinički postupak i olakšavajući rukovanje. U odnosu na njihovu različitu kliničku upotrebu, debeloslojni kompozitni materijali mogu se kategorizirati kao niskoviskozni i viskooviskozni (120). Razlika je vidljiva u načinu aplikacije i mehaničkim svojstvima.

Niskoviskozni imaju manji sadržaj punila, što rezultira nižom otpornošću na habanje odnosno pokazuju male površinske defekte. Koriste se kao zamjena dentinskom tkivu i zahtjevaju prekrivanje s konvencionalnim kompozitom u debljini od minimalno 2 mm. Također ne zahtjevaju sabijanje. Viskoviskozni se mogu koristiti sve do razine okluzalne plohe, bez ikakve potrebe za prekrivanjem (121).

Općenito, sastav debeloslojnih kompozitnih materijala ne razlikuje se mnogo od sastava konvencionalnih kompozitnih materijala. Povećana je veličina čestica punila, a istovremeno smanjena njihova količina. U istom ukupnom volumenu punila, povećan je promjer čestica na više od 20 μm , pri čemu se reducira ukupna površina čestica punila kao i površina kontakta sa polimernom matricom što uzrokuje manje raspršenja i dublje prodiranje svjetla. Debeloslojni kompozitni materijali su uglavnom svjetlosno polimerizirajući, premda ima onih koji posjeduju dvostruki način polimerizacije (122).

Ovi materijali mogu sadržavati osjetljivije fotoinicijatore kao što je fotoinicijator Ivocerin na bazi germanija koji ima veći apsorpcijski potencijal nego kamorkinon te formira dva slobodna radikala (80). Osim toga, ovi materijali imaju tendenciju da budu prozirniji što omogućuje prolazak veće količine polimerizacijskog svjetla. Visoka translucencija ipak negativno utječe na estetska svojstva, stoga nisu indicirani za ispune u prednjem segmentu zubnog niza (121). Ove modifikacije bi osiguravale bolju izloženost dubljih dijelova ispuna polimerizirajućem svjetlu što dovodi do veće dubine stvrdnjavanja i omogućava veću konverziju monomera u polimere odnosno posljedično do boljeg stupnja konverzije (123).

1.2.5. Istovremena svjetlosna aktivacija caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala („co-curing tehnika“)

Kao što je ranije spominjano, tijekom procesa polimerizacije kompozitni materijali podliježu dimenzionalnom skupljanju, svojstvenoj manifestaciji polimerizacije materijala kroz mehanizam slobodnih radikala (107). Kada se materijal stvrdnjava bez vezivanja za stijenke kaviteta, materijal se može skupiti i teći, razvijajući niske vrijednosti naprezanja. Međutim, u kliničkim situacijama kada se materijal mora postaviti unutar kaviteta i treba stvoriti vezu za okolne stijenke, deformacija materijala je ograničena—čime se razvijaju naprezanja koja se prenose na područje vezivanja kao rastezne sile. Posljedično, ukoliko polimerizacijski stres nadvlada veznu čvrstoću dolazi do neuspjeha na najslabijem dijelu restauracije. To dovodi do brojnih potencijalnih kliničkih problema koji uključuju; rubno obojenje, marginalno propuštanje, sekundarni karijes, iritaciju pulpe i postoperativnu preosjetljivost (124, 125).

U pokušaju smanjenja polimerizacijskog skupljanja, a posljedično i polimerizacijskog stresa, postoje brojne ponuđene metode. Istraživači su se uglavnom usredotočili na promjenu ili formulacije materijala ili mehanizma pokretanja polimerizacije.

Što se tiče formulacije, izmjene su se uglavnom odnosile na tehnologiju punila, a nedavno i na organsku matricu kroz uvođenje alternativnih matrica kao što su silorani i ormoceri (126). Budući da su istraživanja dokazala da postoji veza između polimerizacijskog stresa i svjetlosne polimerizacije (108), zbog ovog odnosa korišteni su različiti protokoli polimerizacije svjetlom s ciljem minimiziranja ili kontrole polimerizacijskog skupljanja kompozitnih materijala (114). Tako se modificirano sustav fotoinicijatora povećanjem koncentracije inhibitora polimerizacije, a modifikacijom tehnika polimerizacije pokušao se započeti proces slabijim intenzitetom kako bi se produžila prije-gelacijska faza i omogućilo znatno razdoblje opuštanja naprezanja (127).

Jedna od predloženih metoda je istovremeno svjetlosno stvrdnjavanje caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i prvog sloja kompozitnog materijala, odnosno „co-curing“ tehnika. Unterbrink i Liebenberg razmatrali su korištenje tekućih kompozita kao „punjenih“ adheziva, kombinirajući caklinsko-dentinski adhezijski sustav kao temeljni premaz za dentin s tankim slojem tekućeg kompozita kao „punjeni“ adheziv te su zajedno svjetlosno polimerizirani kako bi se eliminirala inhibicija kisika ekstremno tankih slojeva adheziva. Smatrali su da primjenom tekućeg kompozita niskog modula djeluje kao elastični pufer koji kompenzira polimerizacijski stres tako što lako ulazi u kutove i nepravilnosti kaviteta (128). Kada je modul elastičnosti nizak, kompozit će se proširiti kako bi se prilagodio inherentnom modulu zuba. Tekući kompozit može se koristiti za apsorpiranje naprezanja jer smanjuje naprezanje na sučelju zuba i restauracije, što se naziva „koncept elastičnog zida“. Također, u navedenoj tehnici gdje se adhezivni sustav ne stvrdnjava odmah, postiže se spora kemijska polimerizacija, stvarajući dulje vrijeme rada za prodiranje adheziva u dentinske tubule i smanjujući stvaranje praznina (129). U kliničkom smislu, tehnika istovremene svjetlosne polimerizacije, pojednostavljuje postupak i skraćuje vrijeme.

1.3. Vezna čvrstoća

Unatoč zamjetnom napretku postignutom u adhezivnoj stomatologiji u posljednjih 5 desetljeća, adhezijski spoj još uvijek se smatra najslabijom točkom adhezivne restauracije (2, 130). Dugovječnost restauracije predviđa se u određenoj mjeri njenom sposobnošću vezivanja tj. kvaliteti veze između strukture zuba i restorativnog materijala, a to se pak može izmjeriti testiranjem vezne čvrstoće (131). Tijekom godina, kliničari su se oslanjali na laboratorijske procjene kako bi odabrali caklinsko-dentinske adhezijske sustave koje će koristiti u svakodnevnoj praksi. Iako se valjanost testova vezne čvrstoće za predviđanje kliničke učinkovitosti caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava ponekad propitkuje (132), postojeći dokazi pokazuju da se klinička učinkovitost može predvidjeti rezultatima laboratorijskih studija (4, 9). Klinička ispitivanja su ultimativni testovi za procjenu stomatoloških restauracija; međutim, ne mogu identificirati točan razlog neuspjeha zbog istovremenog utjecaja različitih naprezanja na restauracije unutar agresivne usne šupljine (4). Štoviše, zbog kontinuirane i brze evolucije novih materijala, postoji veća ovisnost o svojstvima dentalnog materijala koji se mogu dobiti iz laboratorijskih istraživanja, budući da proces prikupljanja kliničkih dokaza traje toliko dugo da materijal može biti potpuno zamijenjen na stomatološkom tržištu do trenutka kada se evoluiraju klinički rezultati. Stoga se prikupljanje laboratorijskih podataka često opravdava namjerom da se takvi podaci koriste za predviđanje in vivo kliničke učinkovitosti (133).

Laboratorijska ispitivanja brzo i jednostavno prikupljaju podatke o određenom parametru/svojstvu. Moguće je izmjeriti jedan određeni parametar dok sve druge varijable ostaju konstantne. Različite eksperimentalne skupine mogu se testirati istovremeno unutar jedne studijske postavke. Konačni cilj laboratorijskog testa očito bi trebao biti prikupljanje podataka za predviđanje mogućeg kliničkog ishoda (2).

Laboratorijske metode ispitivanja vezne čvrstoće dijele se na statička i dinamička ispitivanja. Kod statičkih ispitivanja, opterećenje se primjenjuje dok je uzorak fiksiran, dok je kod dinamičkih ispitivanja uzorak u dinamičkom stanju, odnosno ispitivanje se provodi pri frekvencijama. Statička ispitivanja dijele se na makro i mikro ispitivanja prema veličini adhezivne površine. Kod mikro testiranja ispitivana adhezijska površina je manja ili jednaka 1 mm², dok je kod makro testiranja površina veća (2, 134).

Vezna čvrstoća caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava je mjera sposobnosti da caklinsko-dentinski adhezijski sustav izdrži opterećenja. U testiranjima vezne čvrstoće, adhezija se često podvrgava rasteznim ili smičnim silama, a način loma se kvantificira. Ukoliko dolazi do loma na granici između dvije podloge, način frakture se naziva adhezivan. Ukoliko dolazi do loma na jednoj od podloga, način frakture je kohezivan.

Kod ispitivanja rastezne vezne čvrstoće primjenjuje se rastezno opterećenje jednoosno duž uzorka i, idealno, okomito na površinu adhezijskog sustava (135). Kod smičnog testiranja vezne čvrstoće procijenjuje se opterećenje koje materijal može podnijeti u smjeru paralelnom s površinom materijala, što je maksimalno smično naprezanje u adhezijskom sustavu prije frakture tj. loma pod torzijskim opterećenjem (17). Tradicionalna metoda primjenjuje opterećenje na cilindrični kompozitni materijal spojen na podlogu zuba (136). Zbog jednostavnosti postupaka ispitivanja, smično ispitivanje vezne čvrstoće smatra se jednom od najčešće korištenih metoda za mjerenje vezne čvrstoće, a rezultati mjerenja u različitim uvjetima objavljeni su u literaturi (137). Prednosti smičnih testova uključuju jednostavnost pripreme uzorka, jednostavan protokol ispitivanja i manju učestalost neuspjeha prije ispitivanja (134).

Ovu metodu ispitivanja prvi je opisao Bowen 1965 (138).

Unatoč činjenici da je metoda ispitivanja smicanja najčešće korištena metoda za određivanje čvrstoće spoja (139), nekoliko istraživača vjeruje da ima ograničenu primjenu u kliničkoj procjeni učinkovitosti dentalnih adhezijskih sustava jer raspodjela naprezanja nije tako jednolika kao kod rasteznog ispitivanja. Postoje protuargumenti za vlačno ispitivanje uz pristup smicanja, kao što je činjenica da se restauracije rijetko opterećuju u rasteznom stanju (140).

Meta-analiza čimbenika uključenih u ispitivanje vezne čvrstoće otkrila je značajan utjecaj različitih parametara poput onih koji se odnose na supstrat dentina, kompozit i veznog područja (141), uvjete skladištenja uzoraka i dizajn testa (142).

2. CILJEVI I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA

Primarni cilj istraživanja bio je ispitati utječu li različite metode polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava (*odvojena* svjetlosna polimerizacija adhezijskog sustava i kompozitnog materijala odnosno *istovremena* svjetlosna polimerizacija adhezijskog sustava i kompozitnog materijala) na veznu čvrstoću dentina.

Sekundarni ciljevi bili su:

1. odrediti utječe li starenje uzoraka na veznu čvrstoću dentina,
2. usporediti vezne čvrstoće različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustav koji su polimerizirani na isti način (konvencionalno tj. odvojenom svjetlosnom polimerizacijom adhezijskog sustava i dentalnog kompozitnog materijala ili *co-curing* tj. metodom istovremene svjetlosne polimerizacije)
3. odrediti način frakture između dentina i kompozitnog materijala (adhezijski, kohezijski ili mješoviti) zbog kojeg je došlo do loma materijala,
4. usporediti vezne čvrstoće u okluzalnom i radikularnom presjeku dentina,
5. ispitati utječe li vrsta zubi (maksilarni ili mandibularni umnjaci) na veznu čvrstoću dentina.

Postavljene su nulte hipoteze:

1. ne postoji razlika u veznoj čvrstoći dentina između dvije različite tehnike polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava tj. ne postoji razlika u veznoj čvrstoći ako je caklinsko-dentinski adhezijski sustav svjetlosno polimeriziran odvojeno ili istovremenom s dentalnom kompozitnom smolom,
2. ne postoji razlika u veznoj čvrstoći nakon starenja uzoraka,
3. ne postoji razlika u veznoj čvrstoći između različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava koji su svjetlosno polimerizirani na isti način (konvencionalnom metodom ili *co-curing* metodom),
4. ne postoji razlika u načinu frakture između dentina i kompozitnog materijala,
5. ne postoji razlika u veznoj čvrstoći između okluzalnih i radikularnih presjeka dentina,
6. ne postoji razlika u veznoj čvrstoći dentina kod mandibularnih i maksilarnih zubi

3. MATERIJALI I METODE

Protokol istraživanja odobrilo je Etičko povjerenstvo Stomatološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (br. 05-PA-30-X-9/2022.), Hrvatska.

3.1. Prikupljanje i priprema uzoraka za istraživanje

Istraživanje se provodilo na intaktnim trećim molarima sa završenim rastom i razvojem korijena koji su ekstrahirani iz opravdanih razloga (slika 1a). Umnjaci su bili intaktni, ne prepiljeni i bez „cervikanih ožiljaka“ koji mogu biti učinjeni svrdlom prilikom alveotomije. Nakon ekstrakcije sa zuba su bile odstranjene meke naslage i zubi su bili skladišteni pri sobnoj temperaturi u 1 % otopini kloramina (*KEFO*, Sisak, Hrvatska) odnosno 10 g Chloramine-T trihydrate na 1 l destilirane vode (slika 1b). Zubi su bili korišteni maksimalno unutar 3 mjeseca nakon ekstrakcije.



Slika 1. Ekstrahirani treći molari

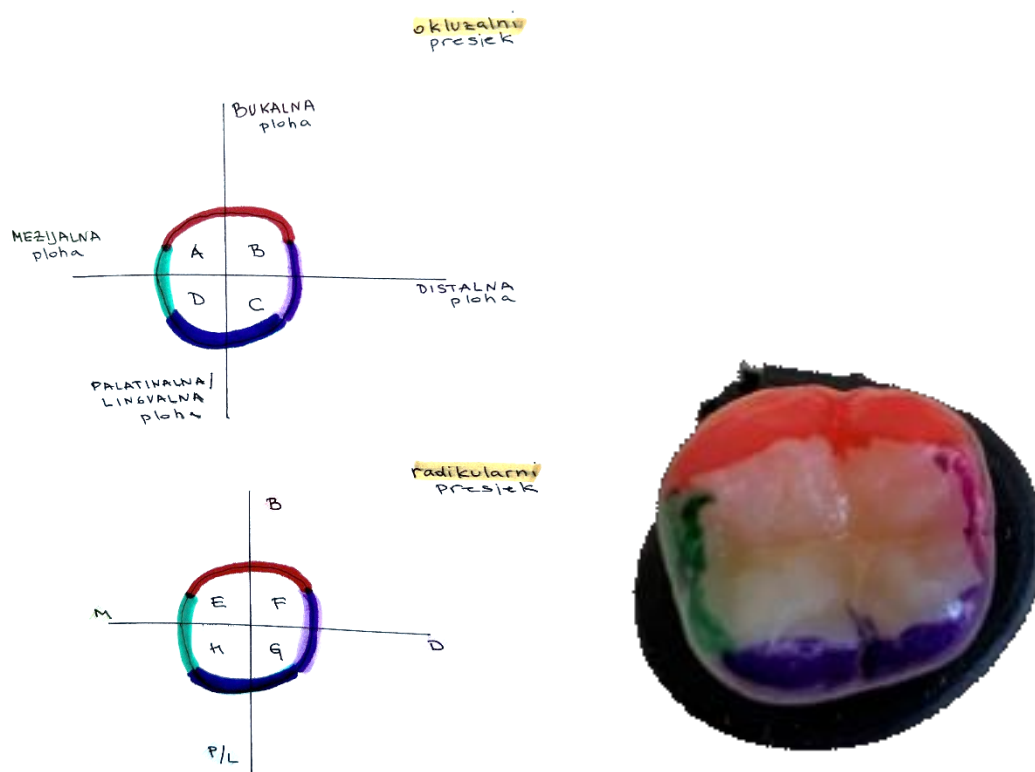
a) odstranjene meke naslage

b) Zubi skladišteni u 1 % otopini
kloramina

Kako bi stvorili ravnu dentinsku podlogu dentina za uzorak, presjek srednjeg dijela krune zuba bio je napravljen pomoću rezalice male brzine (*IsoMet*, *Buehler*; Lake Bluff, IL, SAD) s dijamantnom oštricom pri 300 okretaja/min uz kontinuirano hlađenje vodom (slika 2). Prije izrade presjeka srednjeg dijela krune označeno je da li zub maksilarni ili mandibularni. Također, kako bi se kasnije znalo da li je riječ o okluzalnom ili radikularnom presjeku zuba plohe zuba su prethodno obojane flomasterima (*edding*, Hamburg, Njemačka) prema shemi na slici 3 a) i b).



Slika 2. *Buehler IsoMet 1000* precizna rezalica s dijamantnim diskom

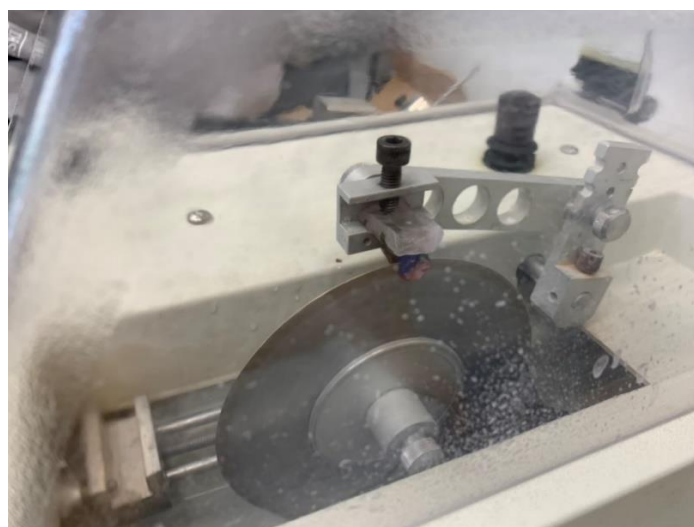


Slika 3. Priprema trećih molara.

a) Shema bojanja ploha zuba

b) Obojene plohe zuba.

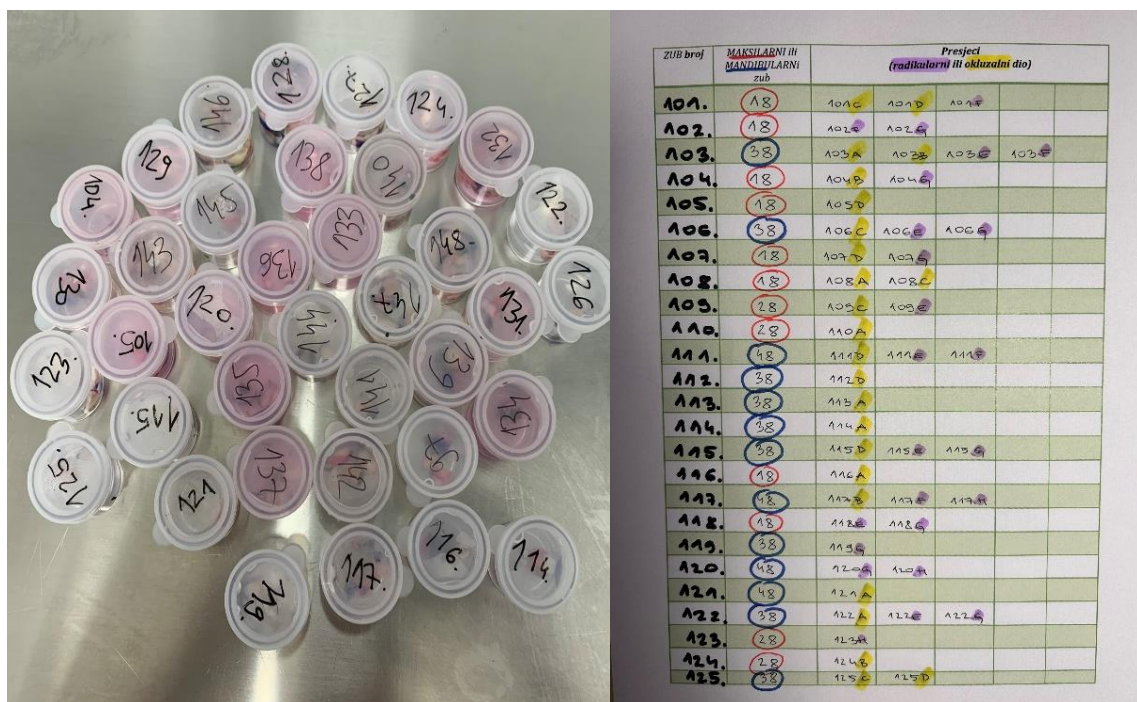
Središnjim presjekom krune zuba dobivena su dva dentinska presjeka koja su bila označena kao „okluzalni“ odnosno „radikularni“ dio zuba. Dijelovi zuba razlikovali su se u dubini dentina po debljini dijamantne oštice za rezanje, tj. 0,2 mm (slika 4).



Slika 4. Postupak izrade presjeka srednjeg dijela krune zuba uz pomoć rezalice

Buehler Isomet 1000

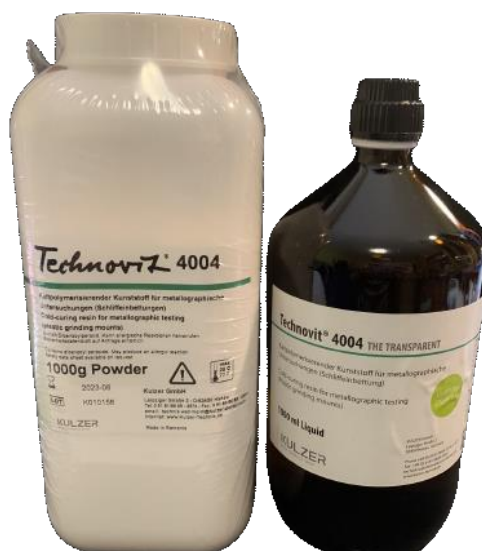
Ukoliko je površina nekog od navedenih presjeka bila dovoljna za postavljanje više od jednog kompozitnog uzorka, dentinski presjeci su se dodatno rezali. Prilikom izrade, vodilo se računa koji su dentinski presjeci napravljeni od istog zuba (slika 5).



Slika 5. Tablični prikaz analiziranih dentinskih presjeka

Svaki dentinski presjek koji je imao dovoljnu površinu za postavljanje kompozitnog materijala bio je pojedinačan dentinski uzorak za istraživanje. Iz navedenog proizlazi (slika 3a) da se od jednog zuba potencijalno može dobiti više dentinskih presjeka, točnije 4 okluzalna i 4 radikularna.

Uzorci dentina bili su uloženi u akrilatnu smolu (*Technovit 4004, Kulzer, Njemačka*) (slika 6). pomoću kalupa *Ultradent (Ultradent Products, South Jordan, Utah, SAD)* (slika 7). Uzorci su bili označeni kako bi bili sigurni jesu li su uzorci maksilarnog ili mandibularnog zuba te je li je presjek okluzalnog ili radikularnog dijela.

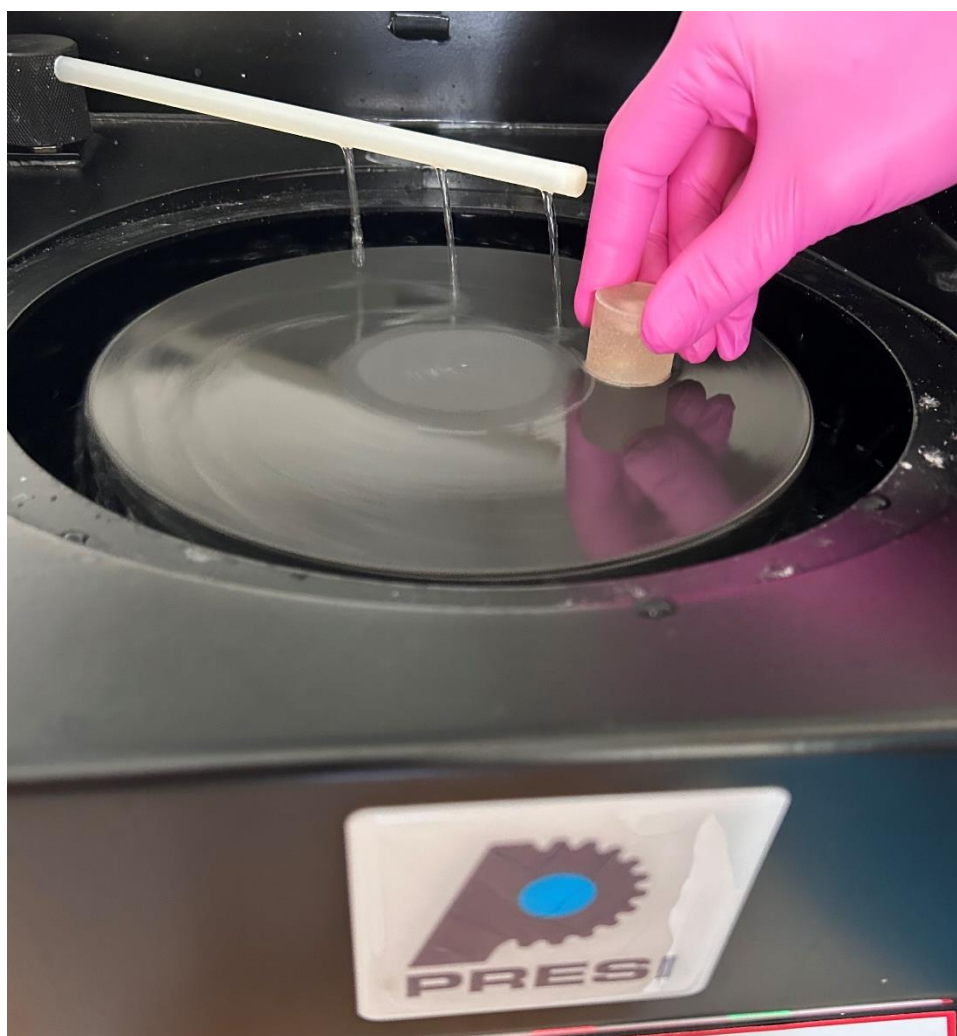


Slika 6. Akrilatna smola *Technovit 4004*



Slika 7. Dentinski presjeci prije ulaganja u akrilatnu smolu u kalupu *Ultradent*

Nakon što su uzorci uloženi u akrilatnu smolu, kako bi se stvorilo ravno područje vezivanja, površina dentina bila polirana voodootpornim papirom od silikonskog karbida granulacije 4000 (*Buehler*, Dusseldorf, Njemačka) i 1,0 μm , 0,3 μm i 0,05 μm profesionalnim silikonskim granulama za poliranje (*Buehler*, Dusseldorf, Njemačka). Postupak poliranja bio je proveden pomoću aparata za poliranje (*Minitech 250*, Presi, Francuska) (slika 8). Nakon toga uzorci su bili isprani u destiliranoj vodi i odmah korišteni za postupak adhezije.



Slika 8. Poliranje uzorka pomoću aparata za poliranje

3.2. Materijali korišteni u istraživanju

U ovom istraživanju korištena je ortofosforna kiselina, tri različita caklinsko-dentinska adhezijska sustava i jedan debeloslojni tekući kompozit (tablica 1, slika 9).

Tablica 1. Informacije o materijalima korištenim u istraživanju prema specifikacijama proizvođača.

MATERIJAL (kratica)	VRSTA MATERIJALA	KEMIJSKA FORMULACIJA *	pH	PROIZVOĐAČ LOT broj/ ROK TRAJANJA
<i>Total Etch</i>	ortofosforna kiselina	37 % fosforna kiselina, sredstvo za zgušnjavanje i pigmenti u boji	0,1 - 0,4	<i>Ivoclar Vivadent</i> <i>AG, Schaan,</i> <i>Lihtenštajn</i> Y39066/ 2022-01
<i>G- Premio Bond (GPB)</i>	univerzalni caklinsko- dentinski adhezijski sustav	10-MDP, 4-MET, MDTP, kiseli esteri metakrilata, silika, aceton, voda, fotoinicijatori	1,5	<i>GC Corp.,</i> <i>Tokyo, Japan</i> 1906132/ 2021-06
<i>Clearfil SE Bond 2 (CSB)</i>	dvokomponentni samojetkajući caklinsko- dentinski adhezijski sustav	<u>temeljni premaz:</u> 10-MDP, HEMA, hidrofilni alifatski dimetakrilat, voda, kamforkinon	≈ 2	<i>Kuraray Noritake</i> <i>Dental,</i> <i>Okayama, Japan</i> <u>temeljni premaz:</u> 7S0335/ 2021-12

		<u>završni premaz:</u> 10-MDP, HEMA, Bis-GMA, hidrofobni alifatski dimetaakrilati, inicijatori, akceleratori, fileri, silanirani koloidni silicij		<u>završni premaz:</u> 5P0176/ 2022-09
<i>Adper Single Bond 2 (ASB)</i>	jetkajuće- ispirući caklinsko- dentinski adhezijski sustav	HEMA, voda, etanol , Bis-GMA, dimetakrilatni, fileri, fotoinicijator, silanirani koloidi, silika	4,3	3M ESPE, St. Paul, Minnesota, SAD NA30383/ 2022-01
<i>SDR Plus Bulk Fill Flowable</i>	debeloslojni tekući kompozitni materijal	dimetakrilatne smole, UDMA, barij bor fluor-alumino- silikatno staklo, silicij dioksid, titan dioksid, sintetski anorganski željezni oksidi, fotoinicijatori		Dentsply Sirona, Konstanz, Njemačka 00028647/ 2022-08



Slika 9. Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi korišteni u istraživanju.

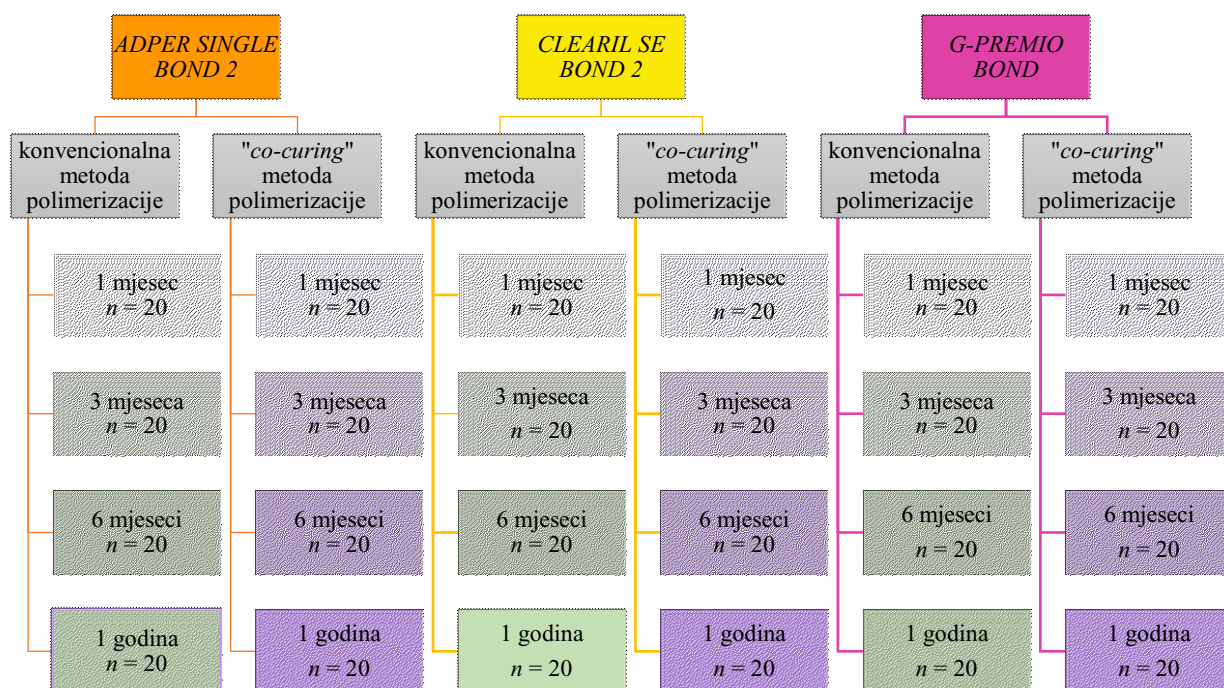
3.3. Podjela uzoraka

Ukupno je pripremljeno 480 uzoraka. Korišteno je 222 intaktna ekstrahirana treća molara iz čega proizlazi da je po zubu dobiveno 2,16 dentinska presjeka.

Svaki od 480 dentinskih uzoraka nasumično je raspoređen u 24 ispitne skupine. Provedene su 2 metode aplikacije odnosno svjetlosne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava pomoću 3 različita caklinsko-dentinska adhezijska sustava, a vezna čvrstoća testirana je kroz 4 vremenska razdoblja (slika 10). Broj uzoraka po eksperimentalnoj skupini bio je $n = 20$ te se pazilo da samo jedan presjek jednog zuba bude u istoj eksperimentalnoj skupini.

Minimalna veličina uzorka za ANOVU izračunata je korištenjem *G*power softvera*.

Uzimajući u obzir efekt srednje veličine (Cohen-ov $f = 0,25$), razinu značajnosti od 0,05, statističku snagu od 0,90 (*odnosno 90 %*) te 24 eksperimentalne skupine, u istraživanje je bilo potrebno uključiti minimalno 480 uzoraka odnosno 20 po grupi, kako je i učinjeno.



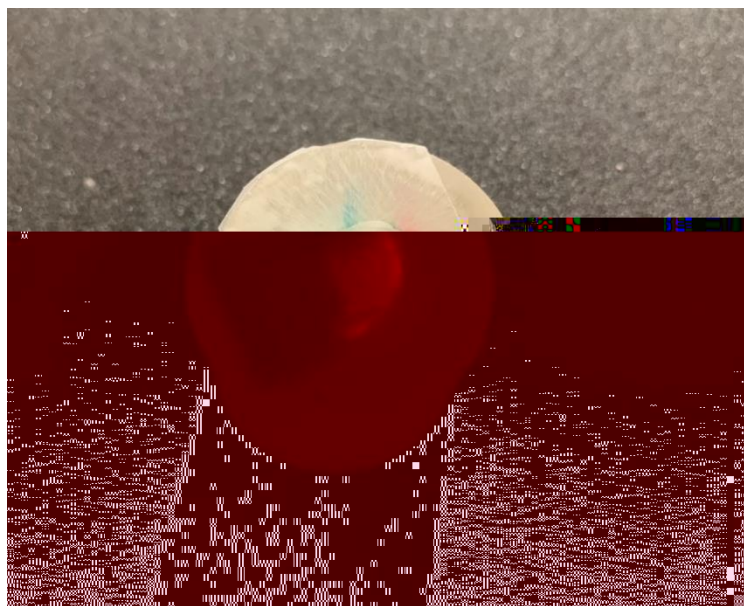
Slika 10. Dijagram koji ilustrira podjelu uzoraka u ispitne skupine.

3.4. Postupak adhezije

Nakon što su uzorci dentina biti podijeljeni u eksperimentalne skupine, površina dentina bila je polagano sušena zrakom sve dok nije preostala vidljiva vlaga.

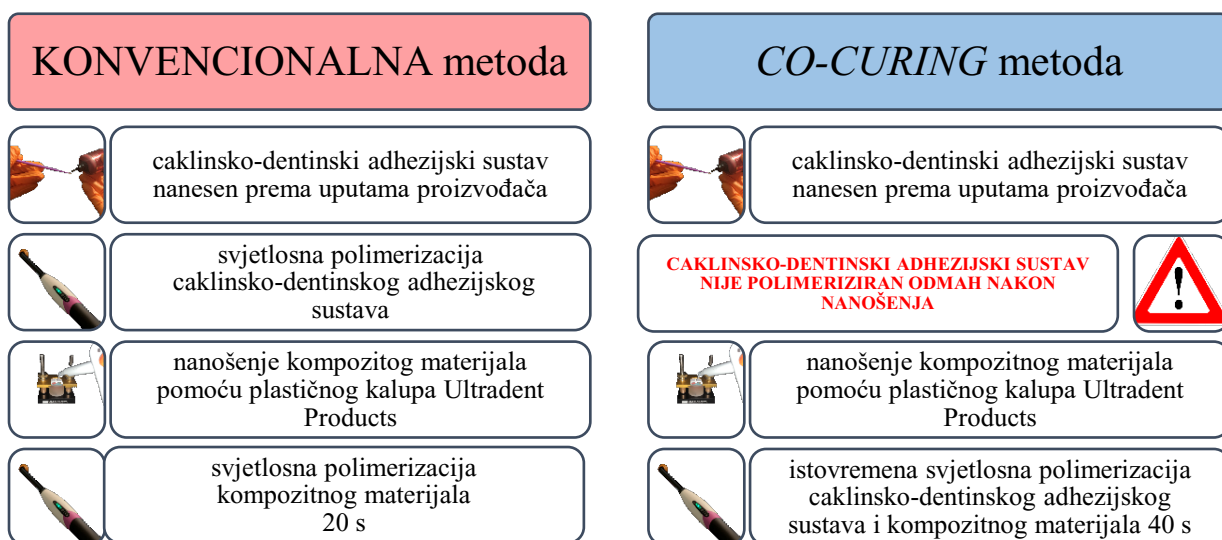
Za definiranje područja adhezije bila će korištena polimerna ljepljiva traka s rupom promjera 2,4 mm i debljinom od 0,2 mm (slika 11).

Ograničenje područja vezivanja važan je parametar naveden u ISO tehničkoj specifikaciji pod naslovom „Ispitivanje prijanjanja na strukturu zuba“ (br. 11405, prvo izdanje 1994., drugo izdanje 2003., treće izdanje 2015.) (143), a podaci iz literature često spominju da je zanemarivan. Ograničit područje je potrebno zato što kod određivanja smične vezne čvrstoće ukoliko se nanese adhezijski sustav na cijelu površinu onda se zapravo opterećenje stavlja na spoj caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala, a ne između caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i zuba kao što je potrebno (2, 144, 145).



Slika 11. Uzorak s ljepljivom polimernom trakom koja definira područje adhezije.

Svaki caklinsko-dentinski adhezijski sustav bio je polimeriziran na dva različita načina (slika 12).



Slika 12. Dijagram različitih metoda polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava.

1. konvencionalna metoda (metoda odvojene svjetlosne polimerizacije)

Caklinsko-dentinski adhezijski sustav bio je svjetlosno polimeriziran prema uputama proizvođača prije dodavanja kompozitnog materijala (tablica 2). G-Premio Bond, univerzalni caklinsko-dentinski adhezijski sustav, apliciran je kao samojetkajući.

Nakon polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava, kompozitni cilindri (unutarnjeg promjera 2,38 mm i visine 2,0 mm) bili su formirani na prijanjajućoj površini pomoću plastičnog kalupa (*Ultradent Products*, South Jordan, UT, SAD) (slika 13). Kompozitni materijal bio je polimeriziran svjetlom 20 s.

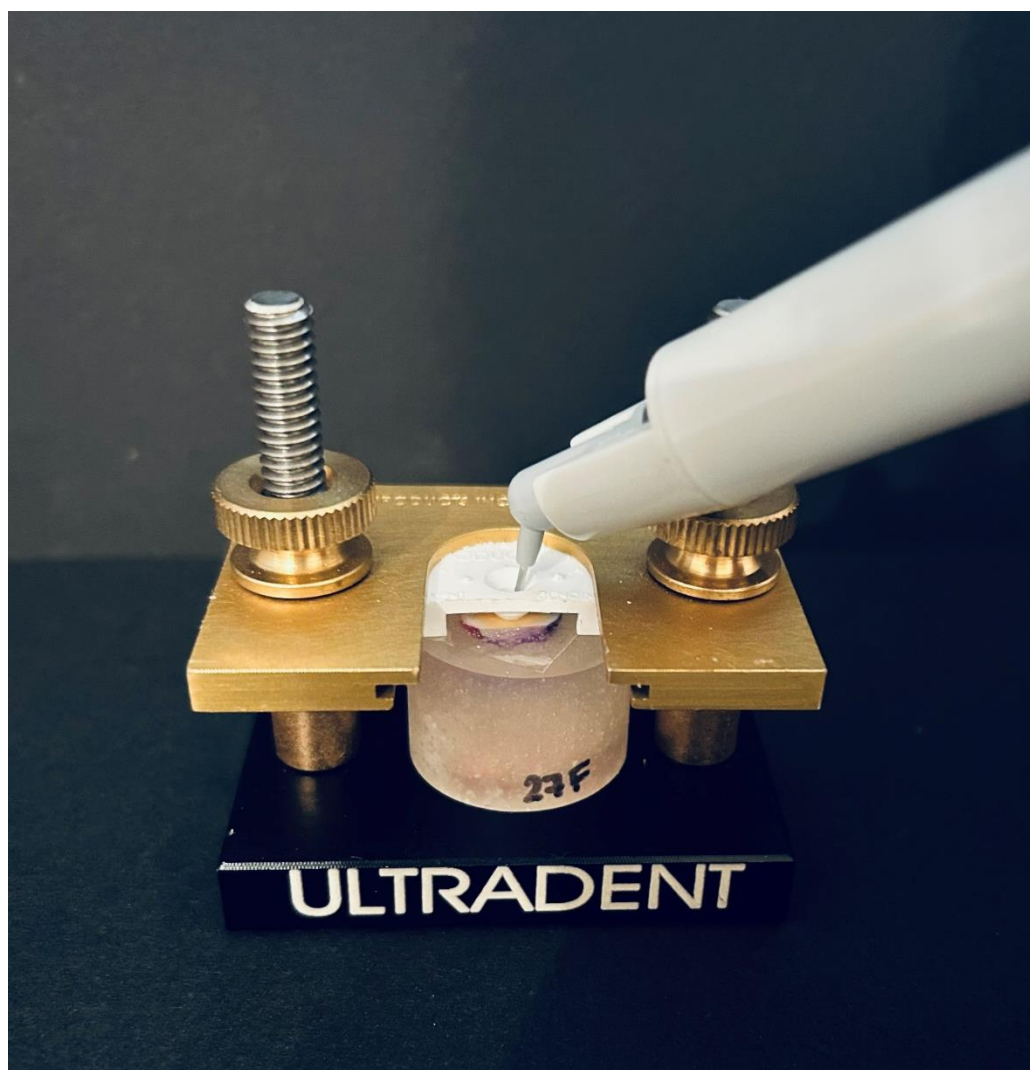
Tablica 2. Upute proizvođača.

<i>G-Premio Bond</i>	1. nanijeti na površinu te nakon nanošenja ostaviti 10 s 2. temeljito osušiti zrakom pod maksimalnim pritiskom 5 s 3. polimerizacija vidljivim svjetlom 20 s
<i>Clearfil SE Bond 2</i>	1. nanošenje temeljnog premaza na površinu i nakon nanošenja ostaviti 20 s 2. osušiti blagim pritiskom zraka duže od 5 s (dok se temeljni premaz više ne pomiče) 3. nanošenje završnog premaza na cijelu površinu 4. laganim mlazom zraka osušiti kako bi se stvorio jednoličan sloj 5. polimerizacija vidljivim svjetlom 10 s
<i>Adper Single Bond 2</i>	1. jetkati površinu ortofosfornom kiselinom 15 s 2. ispirati površinu 10 s 3. upiti suvišak vode komadićem vate ili spužvicom (površina treba djelovati blistavom i ne smije zadržavati vodu) 4. odmah nakon upijanja suviška vode, nanijeti 2-3 uzastopna sloja adhezijskog sustava na jetkani dentin tijekom 15 s uz nježno utrljavanje pomoću potpuno natopljenog aplikatora 5. mlazom zraka nježno ispuhati adhezijski sustav tijekom 5 s 6. polimerizirati svjetlošću tijekom 10 s

2. **co-curing metoda** (metoda istovremene svjetlosne polimerizacije)

Caklinsko-dentinski adhezijski sustav bio je svjetlosno polimeriziran istovremeno s kompozitnom smolom.

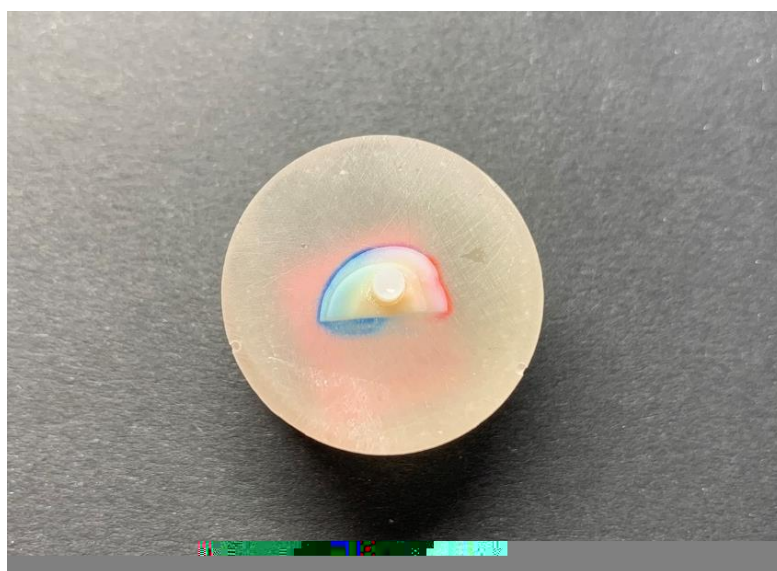
Adhezijski sustavi bio je nanesen prema uputama proizvođača, ali nije bio svjetlosno polimerizirani odmah nakon nanošenja. Adhezijski sustav bio je svjetlosno polimeriziran zajedno s kompozitom tijekom 40 s kao u nekim od prethodnih studija (146-148).



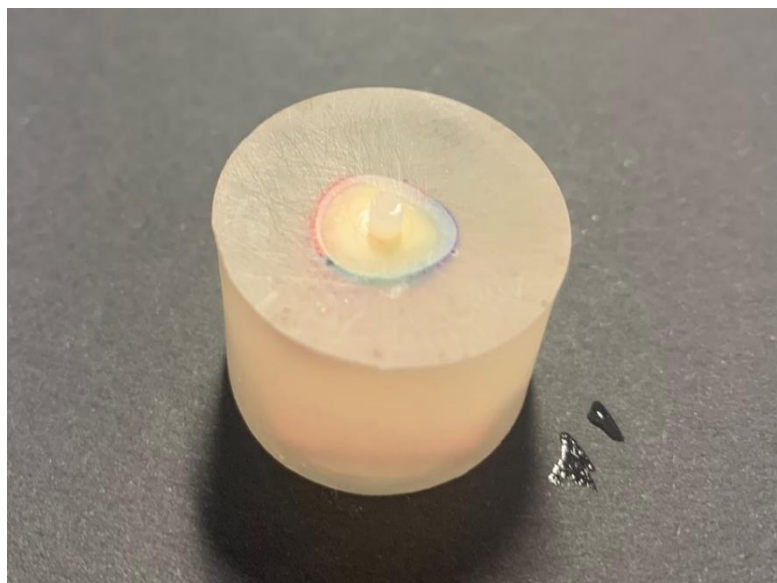
Slika 13. Izrada kompozitnog cilindra pomoću plastičnog kalup.

Svjetlosna polimerizacija, za obje metode, bila je izvedena s udaljenosti od 1 mm pomoću polimerizacijske lampe (*Bluphase Style, Ivoclar Vivadent*; Schaan, Liechtenstein, serijski broj: 1120006563) s visokim intenzitetom svjetlosti od 1100 mW/cm² koji je bio izmjeren pomoću LED svjetlosnog radiometara *Bluephase Meter II* (*Ivoclar Vivadent*, Schaan, Liechtenstein, serijski broj: 000012).

Nakon uklanjanja kalupa i ljepljive polimerne trake (slika 14, 15) koja je ograničavala područje adhezije, uzorci su bili pohranjeni u destiliranoj vodi u inkubatoru (*INEL*, Zagreb, Hrvatska) na 37 °C u vremenskom razdoblju od mjesec dana, 3 mjeseca, 6 mjeseci i 1 godine (slika 16). Destilirana voda u koju su bili uronjeni uzorci mijenjana je svakih mjesec dana (slika 17, 18).



Slika 14. Dentinski presjek s kompozitnim cilindrom.



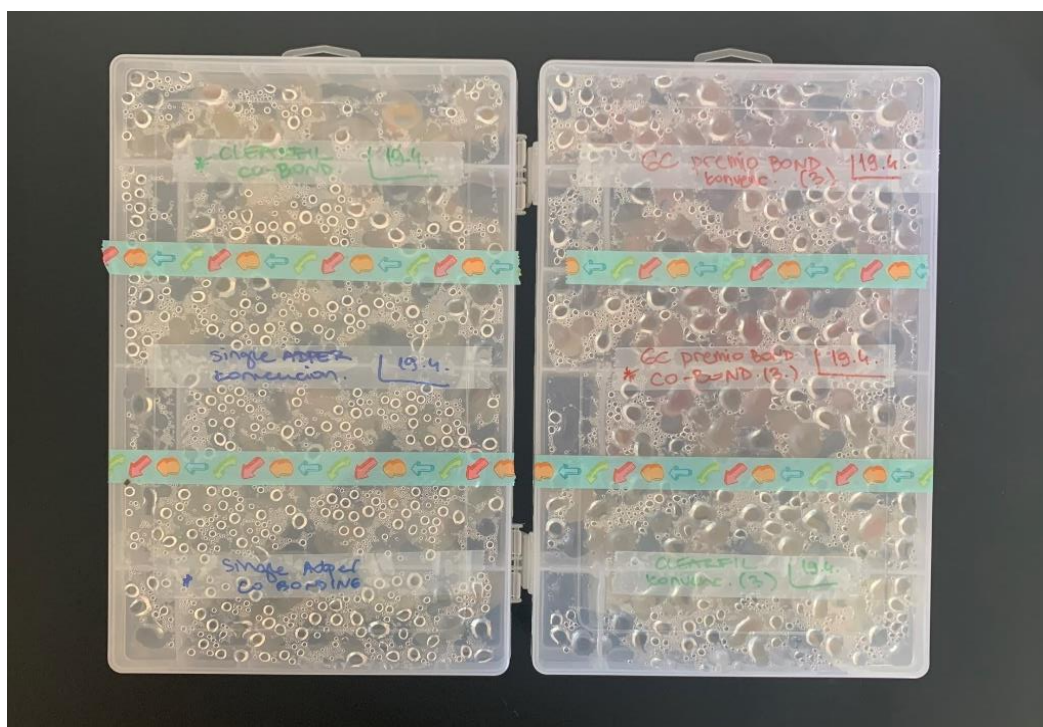
Slika 15. Završeni uzorak.



Slika 16. Inkubator u kojem su bili smješteni uzorci.



Slika 17. Uzorci pohranjeni u destiliranoj vodi.



Slika 18. Plastične kutije u kojima su bili pohranjeni uzorci u inkubatoru.

3.5. Ispitivanje vezne čvrstoće

Nakon vremenskog starenja od mjesec dana, 3 mjeseca, 6 mjeseci i godinu dana uzorci su podvrgnuti ispitivanju vezne čvrstoće. Za testiranje vezne čvrstoće uzoraka koristio se stroj za ispitivanje smične vezne čvrstoće *UltraTester* (*Ultradent Products*, SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, SAD) (slika 19). *UltraTester* sadrži specifičnu napravu za prihvat eng. *jig* (slika 20) koji dolazi u dodir s većom površinom uzorka u odnosu na druge smične testove. Prilikom testiranja vezne čvrstoće uzorak je bio smješten u držaču (slika 21, 22). Naprava za prihvat je okruživala polovicu uzorka te se nalazila na spoju između površine dentinskog uzorka i kompozitnog materijala (slika 23). Ispitivanje je provedeno opterećenjem uzorka pri konstantnoj brzini od 1 mm/min do loma adhezijske veze, tj. dok se kompozitni cilindri nisu odlijepili od površine dentina. Mjerenje je provedeno prema normi ISO 29022:2013. Vrijednosti smične vezne čvrstoće izračunavaju se prema jednadžbi:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

gdje je σ (MPa) – smična vezna čvrstoća, F (N) – prekidna sila, odnosno maksimalna sila pri kojoj je došlo do loma, A (mm²) – vezna površina. Ispitivanje je provedeno na Sveučilištu u Zagrebu, Stomatološki fakultet.



Slika 19. *UltraTester* stroj za ispitivanje vezne čvrstoće.



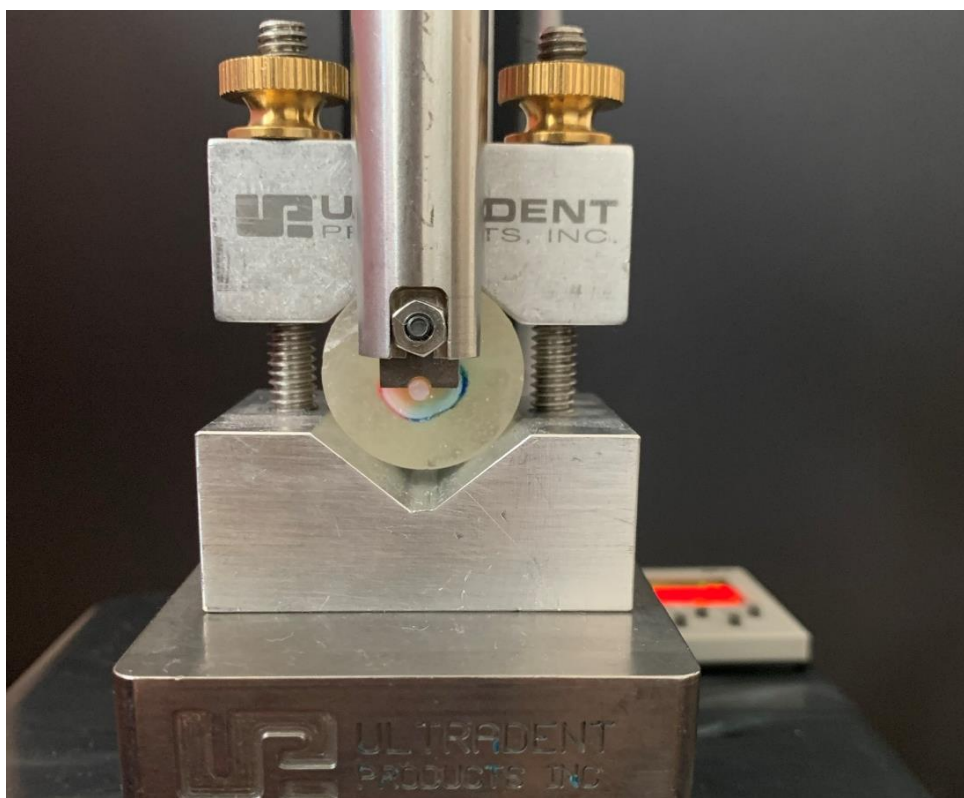
Slika 20. Ultradentova naprava za prihvata (eng. *jig*)



Slika 21. Držać uzorka prilikom testiranja vezne čvrstoće u *UltraTesteru*.



Slika 22. Uzorak u *Ultradentovom* držaču.



Slika 23. Uzorak pozicioniran u *UltraTesteru*.

Odlomljeni dijelovi (slika 24) bili su pregledani optičkim lupama povećanja 3,6 x (*Carl Zeiss Meditec AG*, Oberkochen, Njemačka) kako bi se odredila vrsta frakture tj. razlog neuspjeha.

Ako je frakturna linija prolazila između zuba i kompozitnog cilindra, način loma bio je označen kao *adhezivni*. Način frakture smatrao se *mješovitim*, ako je frakturna linija prolazila dijelom duž adhezivnog sučelja i ulaziti u jedan od supstrata. Kod mješovitog načina frakture razlikovani su frakture *u dentinu ili u kompozitu* (ovisno koji supstrat je frakturna linija obuhvaćala). Ako je više od 75 % vezane površina uključivao ili dentin ili kompozit, način loma smatrao se *kohezivnim*.



Slika 24. Odlomljeni kompozitni cilindar.

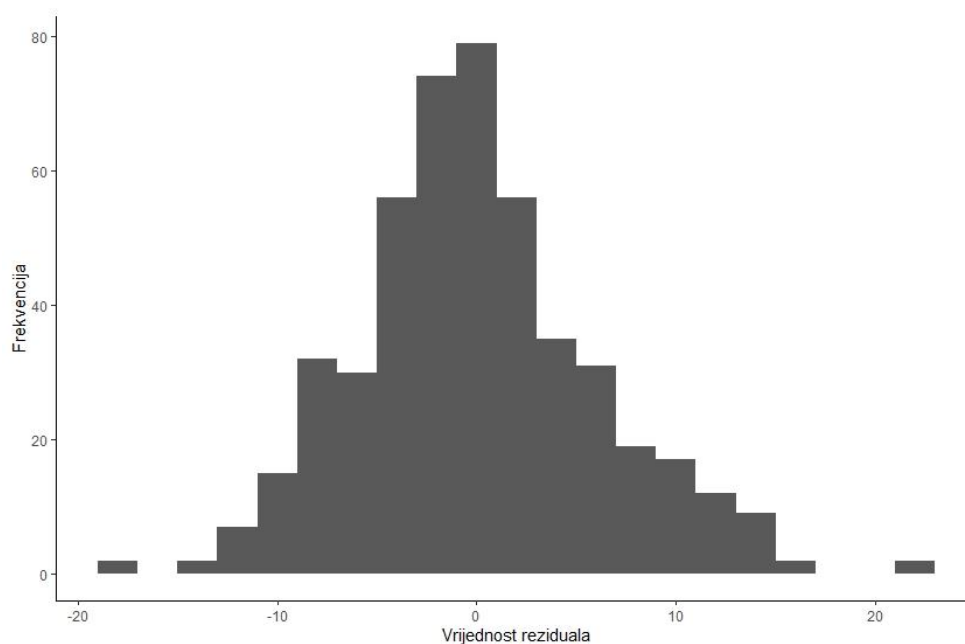
3.6. Statistička obrada podataka

Podaci su prikazani tabelarno i grafički.

Deskriptivna analiza podataka uključuje izračun aritmetičkih sredina i pripadajućih pokazatelja varijabilnosti (standardna devijacija, koeficijent varijacije). Distribucija izmjerenih vrijednosti vezne čvrstoće u svakoj eksperimentalnoj skupini grafički je prikazana pomoću Box-plot dijagrama. Za analizu učinka određenog tretmana na veznu čvrstoću korištena je višefaktorska analiza varijance (ANOVA) u koju su uključeni sljedeći faktori: vrsta tretmana (tj. tehnika polimerizacije određenog caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava), vremenska točka mjerenja (1, 3, 6 ili 12 mjeseci nakon tretmana), presjek dentina (okluzalni ili radikularni) i vrsta zuba (maksilarni ili mandibularni). ANOVA model može se prikazati sljedećom jednačinom:

$$Y_{ijklm} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \tau_l + \varepsilon_{ijklm}$$

pri čemu je μ konstanta, α_i vrsta tretmana ($1 \leq i \leq 6$), a β_j vremenska točka mjerenja ($1 \leq j \leq 4$). Parametar γ_k označava okluzalni ili radikularni presjek dentina ($1 \leq k \leq 2$), τ_l vrstu zuba (maksilarni ili mandibularni; $1 \leq l \leq 2$), a ε_{ijklm} je greška (odnosno odstupanje od očekivane vrijednosti) povezana s mjerenjem m ($1 \leq m \leq 480$). Osim glavnih efekata, u početni model uključena je i interakcija između vrste tretmana i vremenske točke mjerenja $(\alpha\beta)_{ij}$. Interakcija nije bila statistički značajna ($p = 0,814$) te je isključena iz konačnog modela. Levene-ovim testom odbačena je nul-hipoteza o homogenosti varijance izmjerenih vrijednosti vezne čvrstoće između različitih materijala ($p < 0,001$). Sukladno tome, u specifikaciji ANOVA modela zasebno je modelirana varijanca za svaki materijal. Reziduali ANOVA modela bili su približno normalno distribuirani, na što upućuje grafički prikaz distribucije ostatka (slika 25) te vrijednost koeficijenta asimetrije (0,380) i koeficijenta zaobljenosti (0,496).



Slika 25. Grafički prikaz distribucije ostatka ANOVA modela (histogram).

Zasebna analiza načina frakture između dentina i kompozitnog materijala (adhezijska ili mješovita fraktura) uslijed koje je došlo do loma materijala provedena je korištenjem t-testa i χ^2 testa (hi-kvadrat).

Rezultati su analizirani na razini značajnosti od 0,05 pri kojoj je statistička snaga testa bila zadovoljavajuća (80 %) za detektiranje efekata srednje veličine (Cohen's $f = 0,25$). Originalne p -vrijednosti planiranih usporedbi između razina faktora unutar ANOVA modela korigirane su korištenjem Bonferroni-Holm korekcije za višestruke usporedbe kako bi se smanjila vjerojatnost „false positive“ rezultata odnosno odbacivanja istinite nul-hipoteze. Analiza je provedena u programskom paketu *SAS System* (SAS Institute Inc., North Carolina, USA).

Analiza pouzdanosti počinje rangiranjem uzoraka prema izračunatoj veznoj čvrstoći. Vrijednosti koje su ucrtane duž horizontalne osi Weibullova grafikona dobivene su kao prirodni logaritmi vezne čvrstoće.

Vjerojatnost neuspjeha (P_f) za svaki uzorak iz skupine od n uzoraka dana je sljedećom jednačinom:

$$P_f = \frac{(i-0,5)}{n}$$

gdje je i broj poretka u rastućem redoslijedu podataka o čvrstoći veze (najslabiji rang 1, najjači rang N), dok je n ukupan broj uzoraka unutar eksperimentalne skupine.

Weibullova statistika korištena je za povezivanje podataka o veznoj čvrstoći s vjerojatnošću neuspjeha iscrtavanjem dalje navedene funkcije na okomitoj osi

$$\ln \ln (1/(1-P_f)) = m (\ln \sigma - \ln \sigma_\theta)$$

gdje je m = Weibullov modul, σ (MPa) = prekidna čvrstoća i σ_θ (MPa) = karakteristična čvrstoća.

Weibullov modul predstavlja nagib pravca, koji nastaje uklapanjem funkcije kroz iscrtane podatkovne točke te je dobiven procjenom maksimalne vjerojatnosti, koja je bila preferirana u odnosu na jednostavnu linearnu regresiju jer daje užu intervale pouzdanosti (149). Weibullov modul ili parametar oblika odražava varijabilnost mjere vezne čvrstoće.

σ_θ je izračunat kao snaga za koju je

$$\ln \ln (1/(1-P_f)) = 0,$$

što odgovara vjerojatnosti kvara od 63,2 %.

Karakteristična čvrstoća predstavlja drugi parametar Weibullove distribucije, tj. parametar skale koji je vrijednost uzeta s x-osi, gdje je vjerojatnost kvara (P_f) na y-osi jednaka 63,2 %. Opadanje parametra skale pomiče podatke ulijevo, prema nižim vrijednostima $\ln$ (čvrstoće) na x-osi.

4. REZULTATI

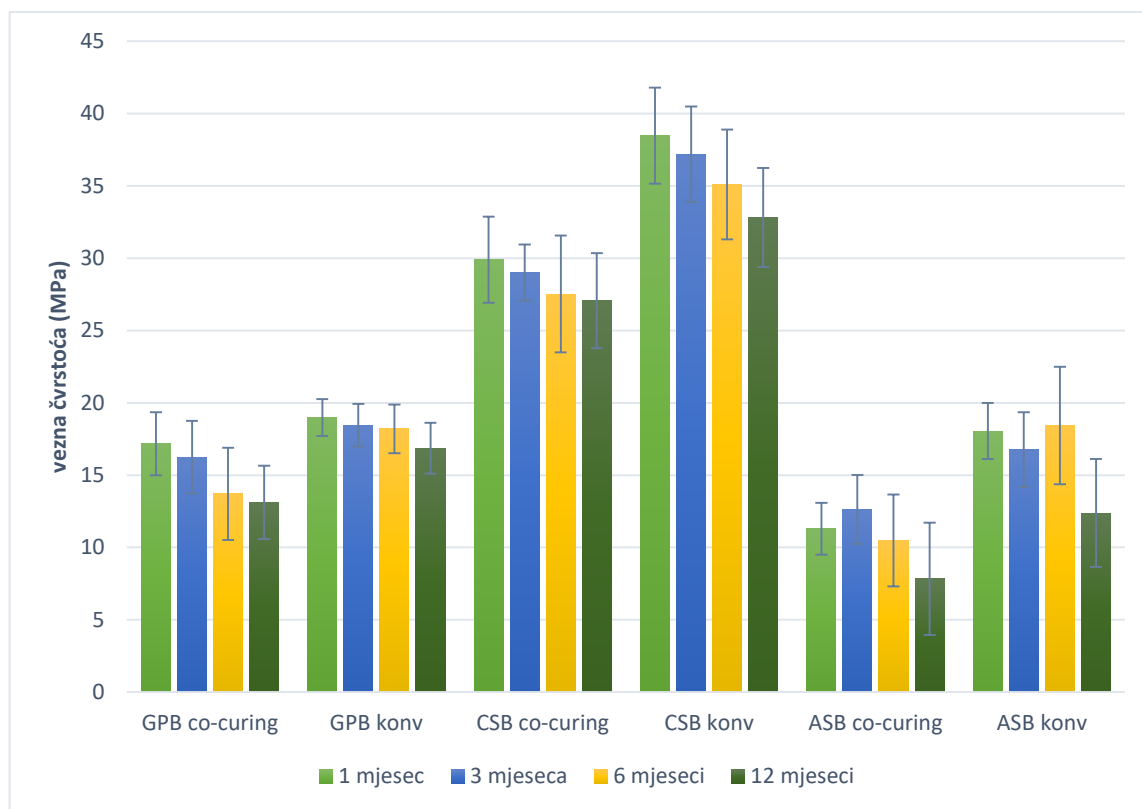
Deskriptivna statistika vrijednosti vezne čvrstoće dobivenih smičnim testom za caklinsko-dentinske adhezijske sustave (*G-Premio Bond*, *Clearfil SE Bond 2* i *Adper Single Bond 2*) nakon različitih metoda nanošenja i polimerizacije caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava prikazana je u tablici 3.

Najveća prosječna vezna čvrstoća izmjerena je u skupini *Clearfil SE Bond 2* mjesec dana nakon tretmana, a iznosi 38,48 MPa za konvencionalan način nanošenja caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava te 29,90 MPa za metodu istovremene svjetlosne polimerizacije (tablica 3). Najniža prosječna vezna čvrstoća izmjerena je u skupini *Adper Single Bond 2* co-curing i to 12 mjeseci nakon tretmana, a iznosi 7,83 MPa. U toj skupini zabilježena je i najveća varijabilnost mjerenja prema koeficijentu varijacije (106 %). Najmanja varijabilnost mjerenja zabilježena je u skupini *G-Premio Bond* konvencionalna metoda te je iznosila 14 % prema koeficijentu varijacije. Pad prosječnih vrijednosti vezne čvrstoće tokom vremena opažen je u svim eksperimentalnim skupinama. Prilikom nanošenja caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava konvencionalnom metodom, najmanji pad proječne vezne čvrstoće zabilježen je u skupini *G-Premio Bond* s izmjerenih 18,99 MPa nakon 1 mjeseca na 16,86 MPa nakon 12 mjeseci. Najmanji pad prosječne vezne čvrstoće kod istovremene svjetlosne polimerizacije, opažen je u skupini *Clearfil SE Bond 2* s 29,90 MPa nakon 1 mjeseca na 27,6 MPa nakon godinu dana.

Tablica 3. Deskriptivna statistika vezne čvrstoće prema eksperimentalnim skupinama.

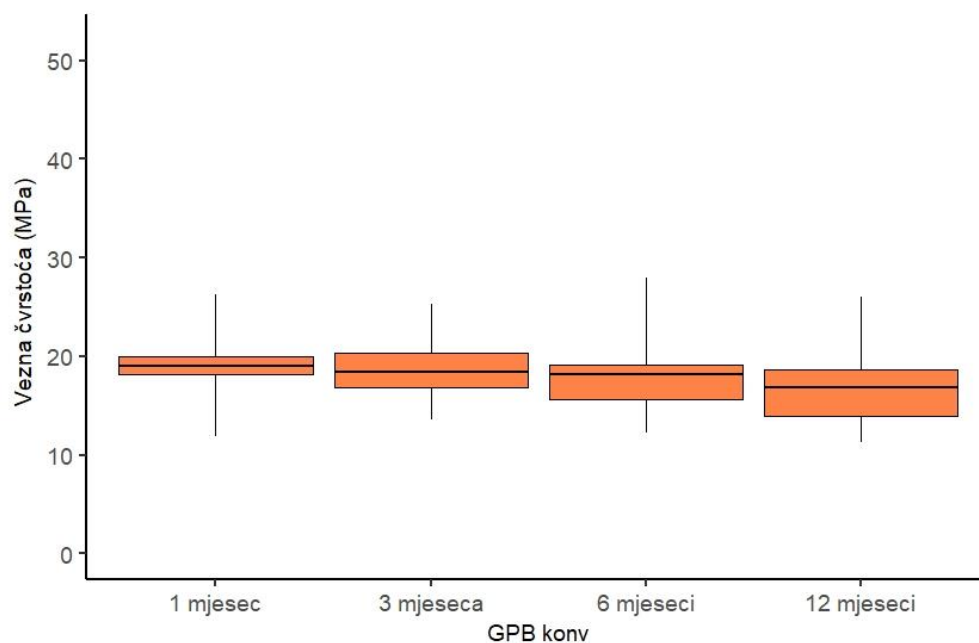
Eksperimentalna skupina	Točka mjerenja (mjesec)	Aritmetička sredina	Standardna devijacija	95 %-tni interval pouzdanosti		Koeficijent varijacije (%)
				Donja granica	Gornja granica	
G-Premio Bond co-curing	1	17,17	4,65	15,00	19,34	27,05
	3	16,25	5,35	13,74	18,75	32,95
	6	13,71	6,79	10,53	16,88	49,52
	12	13,12	5,39	10,59	15,64	41,06
G-Premio Bond konvencionalno	1	18,99	2,71	17,72	20,26	14,30
	3	18,46	3,15	16,99	19,93	17,06
	6	18,20	3,58	16,52	19,87	19,68
	12	16,86	3,77	15,09	18,63	22,38
Clearfil SE Bond 2 co-curing	1	29,90	6,36	26,92	32,88	21,28
	3	29,00	4,17	27,05	30,95	14,39
	6	27,52	8,63	23,47	31,56	31,38
	12	27,06	7,04	23,77	30,35	26,01
Clearfil SE Bond 2 konvencionalno	1	38,48	7,10	35,16	41,80	18,45
	3	37,19	7,02	33,90	40,47	18,88
	6	35,10	8,11	31,30	38,90	23,10
	12	32,81	7,30	29,39	36,23	22,26
Adper Single Bond 2 co-curing	1	11,30	3,83	9,51	13,09	33,88
	3	12,64	5,08	10,26	15,02	40,17
	6	10,48	6,77	7,30	13,65	64,67
	12	7,83	8,27	3,95	11,70	105,70
Adper Single Bond 2 konvencionalno	1	18,05	4,14	16,11	19,99	22,93
	3	16,77	5,54	14,18	19,36	33,02
	6	18,44	8,67	14,38	22,50	47,02
	12	12,38	7,98	8,65	16,11	64,43

Srednje vrijednosti i 95 %-tni interval pouzdanosti za veznu čvrstoću ovih skupina uzoraka prikazane su i grafički na slici 26.

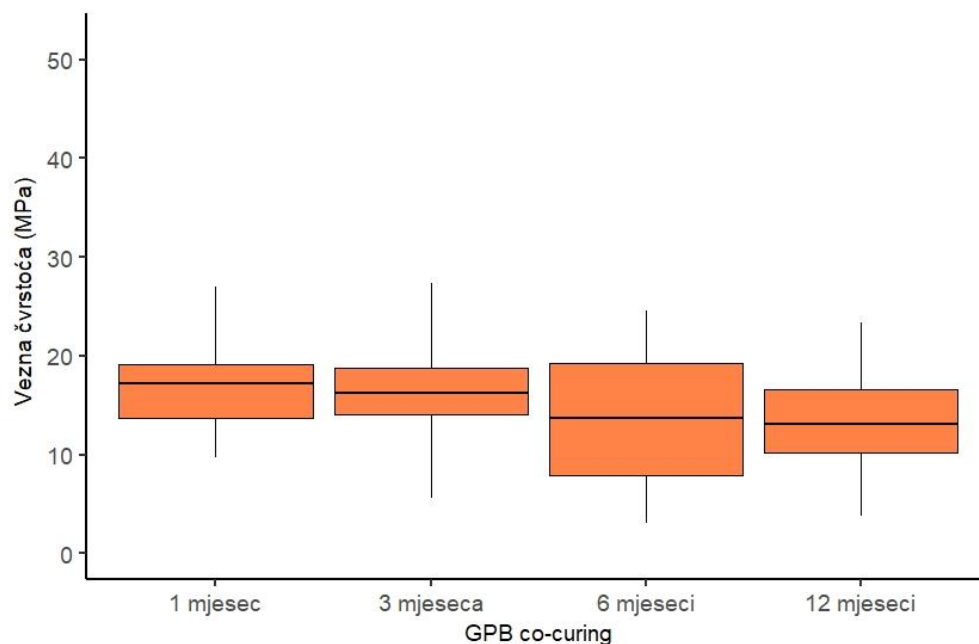


Slika 26. Grafički prikaz srednjih vrijednosti i 95 %-tnog intervala pouzdanosti vezne čvrstoće dobivene smičnim testom. GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija; MPa, megapaskal

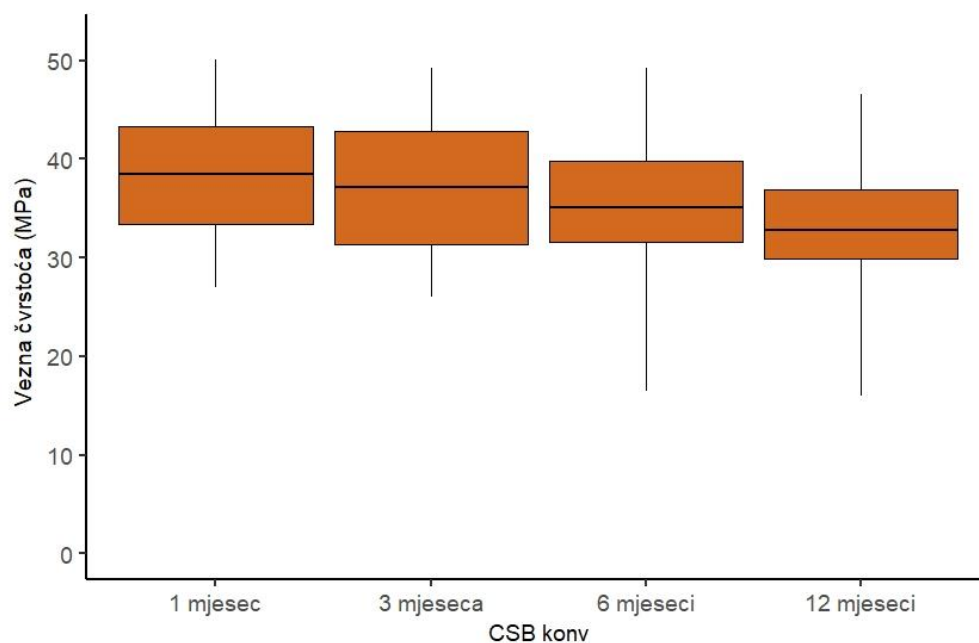
Distribucije izmjerenih vrijednosti vezne čvrstoće prema eksperimentalnim skupinama prikazane su Box-plot dijagramima (slika 27-32). Horizontalna crta u svakom pravokutniku prikazuje aritmetičku sredinu vezne čvrstoće, visina pravokutnika interkvartilni raspon vrijednosti vezne čvrstoće (odnosno udaljenost između 3. (gornjeg) i 1. (donjeg) kvartila), a okomite linije izvan pravokutnika prikazuju raspon podataka (odnosno udaljenost između najvišeg i najnižeg mjerenja).



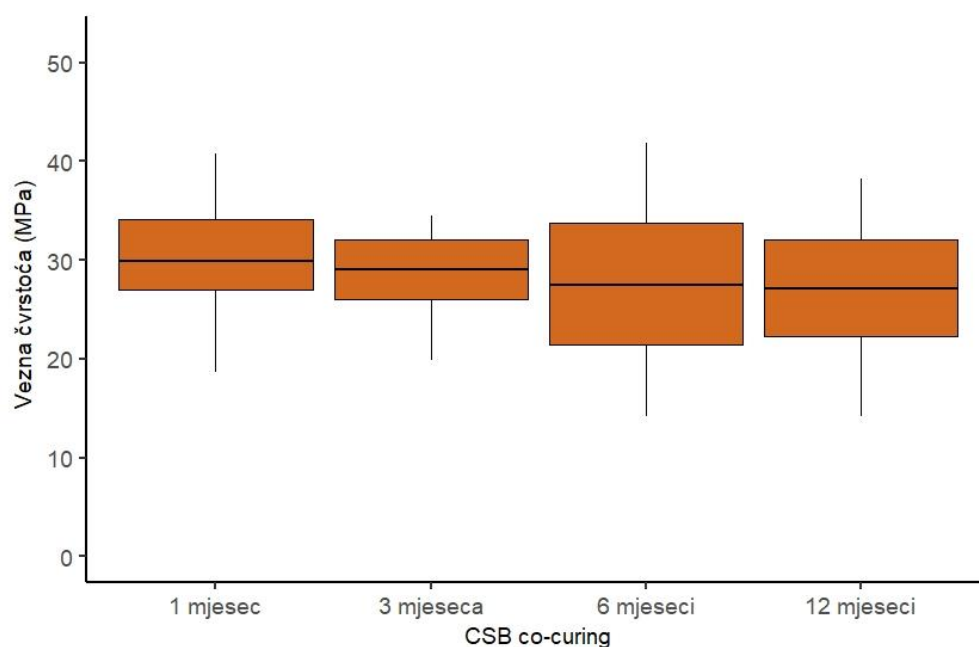
Slika 27. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima za G-Premio Bond konvencionalno prema mjesecima. *GPB, G Premio Bond; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; MPa, megapaskal*



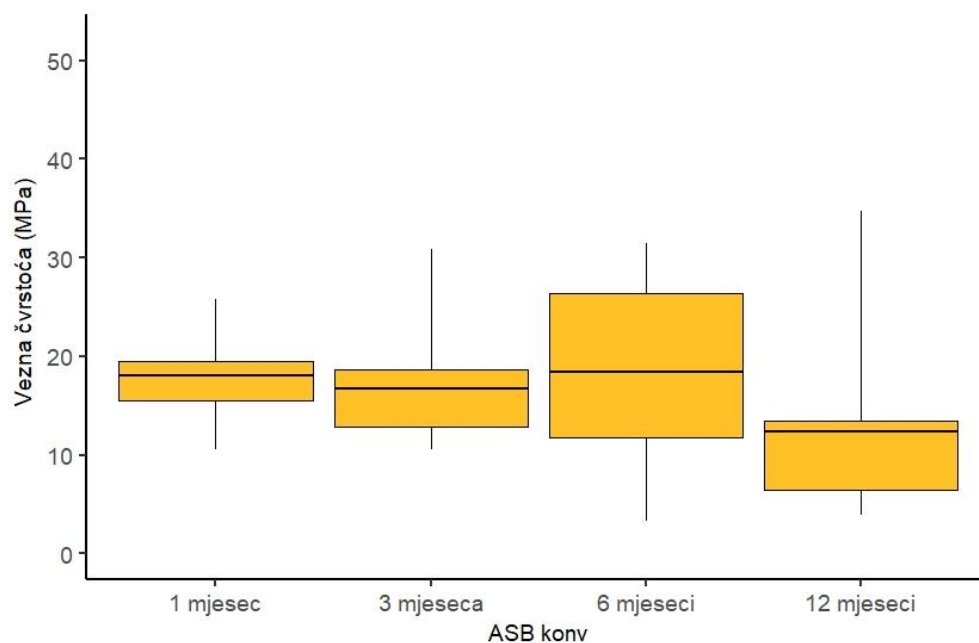
Slika 28. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima za G-Premio Bond co-curing prema mjesecima. *GPB, G Premio Bond; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija; MPa, megapaskal*



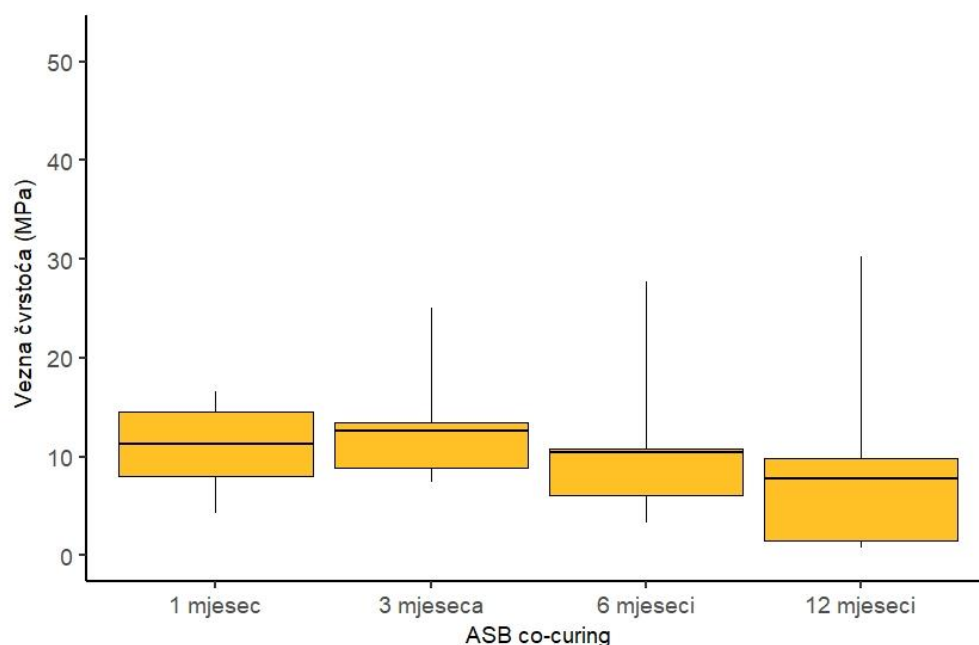
Slika 29. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima za Clearfil SE Bond 2 konvencionalno prema mjesecima. *CSB*, *Clearfil SE Bond 2*; *konv*; konvencionalna metoda polimerizacije; *MPa*, megapaskal



Slika 30. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima za Clearfil SE Bond 2 co-curing prema mjesecima. *CSB*, *Clearfil SE Bond 2*; *co-curing*, istovremena svjetlosna polimerizacija; *MPa*, megapaskal

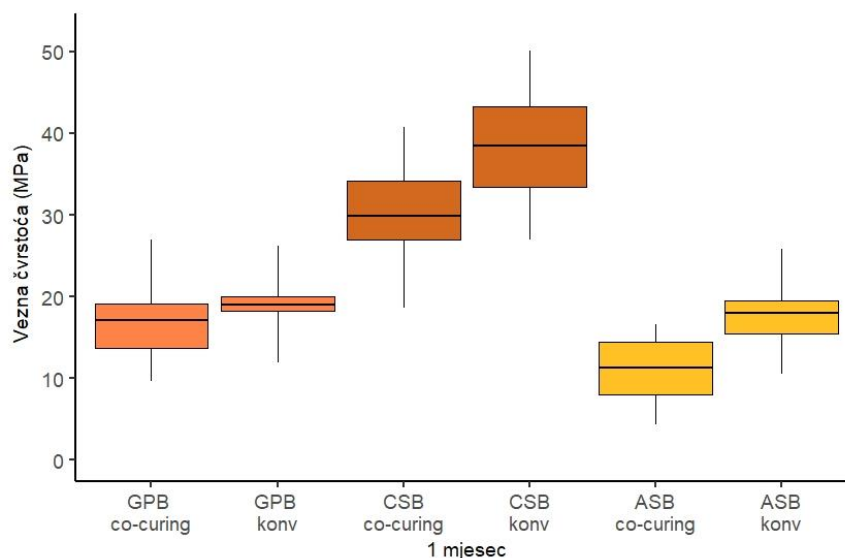


Slika 31. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima za Adper Single Bond 2 konvencionalno prema mjesecima. *ASB*, *Adper Single Bond 2*; *konv*; *konvencionalna metoda polimerizacije*; *MPa*, *megapaskal*

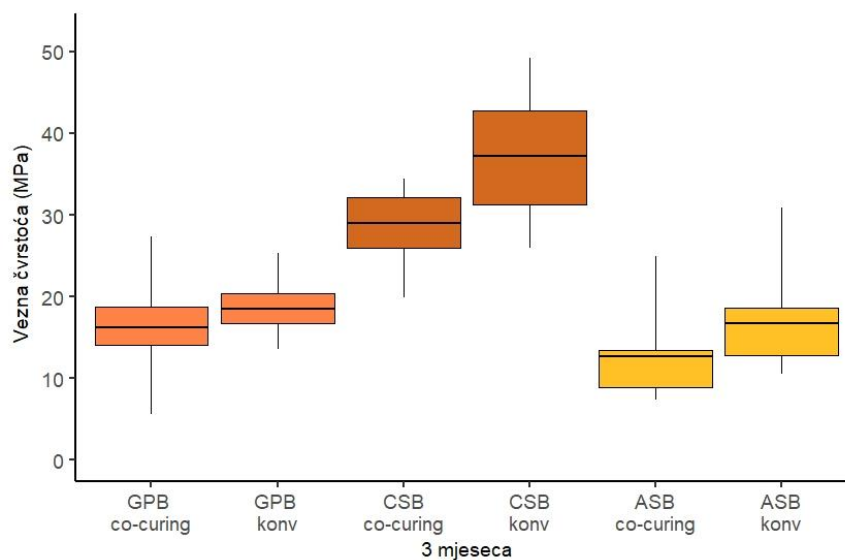


Slika 32. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima za Adper Single Bond 2 co-curing prema mjesecima. *ASB*, *Adper Single Bond 2*; *co-curing*, *istovremena svjetlosna polimerizacija*; *MPa*, *megapaskal*

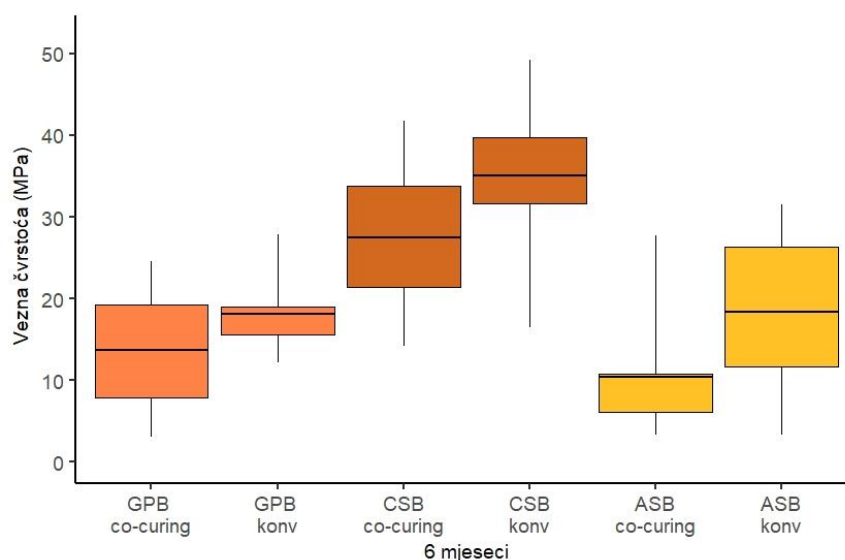
Na slikama 33-36 uspoređene su distribucije vezne čvrstoće između različitih eksperimentalnih skupina u istoj vremenskoj točki (1, 3, 6 ili 12 mjeseci nakon tretmana).



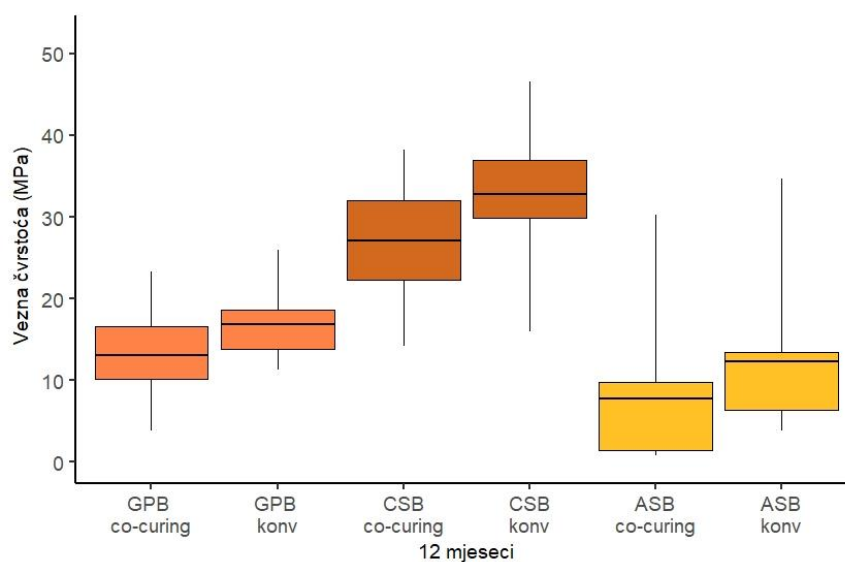
Slika 33. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima mjesec dana nakon tretmana prema eksperimentalnim skupinama. *GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija; MPa, megapaskal*



Slika 34. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima 3 mjeseca nakon tretmana prema eksperimentalnim skupinama. *GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija; MPa, megapaskal*



Slika 35. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima 6 mjeseci nakon tretmana prema eksperimentalnim skupinama. *GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija; MPa, megapaskal*



Slika 36. Distribucija vezne čvrstoće prikazana Box-plot dijagramima 12 mjeseci nakon tretmana prema eksperimentalnim skupinama. *GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija; MPa, megapaskal*

Iz box-plot dijagrama (slika 33-36) vidljivo je da G-Premio Bond nanesen konvencionalnom metodom ima najmanji interkvartilni razmak što ukazuje na najmanju rapršenost središnjih 50 % vrijednosti distribucije vezne čvrstoće.

Nakon 3 mjeseca starenja kod eksperimentalne skupine Adper Single Bond 2 u obje metode vidljiv je pomak krivulje u desno (pozitivno asimetrična krivulja), odnosno više vrijednosti je bilo manje od prosječne vezne čvrstoće.

USPOREDBA VEZNE ČVRSTOĆE IZMEĐU EKSPERIMENTALNIH SKUPINA – REZULTATI ANOVA MODELA

U tablici 4 prikazani su rezultati dobiveni analizom varijance. Vidljivo je da su statistički značajne razlike uočene kod svih efekata izuzevši lokaciju zuba.

Tablica 4. Rezultati ANOVA modela.

Efekt	<i>p</i>-vrijednost
mjesec	< 0,001
tretman (materijal*način polimerizacije)	< 0,001
dio	0,033
lokacija	0,999

Statistički značajna razlika između konvencionalne metode i metode istovremene svjetlosne polimerizacije uočena je kod svih ispitivanih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava.

Veće prosječne vrijednosti vezne čvrstoće opažene su pri konvencionalnoj metodi polimerizacije caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava. Kod Clearfil SE Bond 2 zabilježena je najveća prosječna razlika od 7,5 MPa, dok je najmanja razlika zabilježena kod G-Premio Bonda (3,1 MPa) (tablica 5).

Tablica 5. Analiza načina polimerizacije caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava na veznu čvrstoću prema materijalu (caklinsko-dentinskom adhezijskom sustavu).

Materijal	Konvencionalno vs. co-curing		
	Prosječna razlika	Standardna greška	<i>p</i> -vrijednost
G-Premio Bond	3,109	0,702	< 0,001
Clearfil SE Bond 2	7,511	1,093	< 0,001
Adper Single Bond 2	5,906	1,076	< 0,001

U tablici 6 prikazana je analiza vezne čvrstoće tijekom starenja uzoraka. Nakon 6 mjeseci dolazi do smanjenja vezne čvrstoće u odnosu na 1 mjesec ($p = 0.044$). Do dodatnog sniženja vezne čvrstoće dolazi nakon 12 mjeseci te je vezna čvrstoća značajno niža u odnosu na 1 ($p < 0,001$), 3 ($p < 0,001$) i 6 mjeseci ($p = 0,044$).

Prosječna vezna čvrstoća nakon 1 mjeseca bila je za 3,7 MPa viša u odnosu na veznu čvrstoću nakon 12 mjeseci.

Najmanja razlika u prosječnoj veznoj čvrstoći zabilježena je nakon mjesec i 3 mjeseca (0,66 MPa) i nije bila statistički značajna ($p = 0,370$).

Tablica 6. Analiza promjene vezne čvrstoće tijekom vremena.

Usporedba vremenskih točaka (mj, mjesec)	Prosječna razlika	Standardna greška	p -vrijednost
1 vs. 3 mj	0,658	0,733	0,370
1 vs. 6 mj	1,830	0,734	0,044
1 vs. 12 mj	3,703	0,732	< 0,001
3 vs. 6 mj	1,172	0,732	0,220
3 vs. 12 mj	3,045	0,733	< 0,001
6 vs. 12 mj	1,873	0,733	0,044

Između svih različitih eksperimentalnih skupina u kojima su caklinsko-dentinski adhezijski sustavi nanoseni i polimerizirani istom metodom (konvencionalnom ili „co-curing“), izuzevši Adper Single Bond 2 i G-Premio Bond konvencionalno, uočena je statistički značajna razlika. Iako je G-Premio Bond pokazivao višu prosječnu veznu čvrstoću u odnosu na Adper Single Bond 2, razlika nije dokazana u usporedbi skupina ($p = 0,054$).

U konvencionalnom načinu nanošenja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, Clearfil SE Bond pokazivao je za 17,7 MPa više prosječne vrijednosti vezne čvrstoće u odnosu na G-Premio Bonda te 19,45 MPa više vrijednosti u odnosu na Adper Single Bond 2. Pri istovremenoj svjetlosnoj polimerizaciji caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i kompozita, u također u skupini Clearfil SE Bond 2 uočene su najviše vrijednosti prosječne vezne čvrstoće. U odnosu na G-Premio Bond vrijednosti su bile u prosjeku više za 13,3 MPa, dok su u odnosu na Adper Single Bond 2 pokazivali još veću prosječnu razliku od 17,85 MPa.

Statistički značajne razlike su nađene uspoređujući Adper Single Bond 2 i G-Premio Bond koji su polimerizirani istovremenom svjetlosnom aktivacijom, gdje je prosječna vezna čvrstoća za Adper Single Bond 2 bila za 4,55 MPa niža ($p < 0,001$) (tablica 7).

Tablica 7. Usporedba vezne čvrstoće između različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava koji su polimerizirani na isti način.

Usporedba materijala	Konvencionalno			Co-curing		
	Prosječna razlika	SE	p -vrijednost	Prosječna razlika	SE	p -vrijednost
GPB vs. CSB	-17,698	0,919	< 0,001	-13,296	0,918	< 0,001
GPB vs. ASB	1,758	0,908	0,054	4,555	0,908	< 0,001
CSB vs. ASB	19,456	1,084	< 0,001	17,851	1,084	< 0,001

SE, standardna greška; GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda svjetlosne polimerizacije

Kod okluzalnih dijelova zuba u prosjeku je zabilježena statistički značajno viša vezna čvrstoća u odnosu na radikularne dijelove zuba (uz kontrolu učinaka ostalih faktora – metode nanošenja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, starenja uzoraka i vrste zubi) ($p = 0,033$).

Između maksilarnih i mandibularnih zubi nije zabilježena razlika u veznoj čvrstoći (uz kontrolu učinaka ostalih faktora – metode nanošenja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, starenja uzoraka i presjeka dentina) ($p = 0,999$) (tablica 8).

Tablica 8. Učinak različitih presjeka dentina i lokacije zuba na veznu čvrstoću.

Usporedba	Prosječna razlika	SE	p - vrijednost
Radikularni vs. Okluzalni dio zuba	-1,116	0,522	0,033
Maksilarni vs. Mandibularni zubi	0,000	0,530	0,999

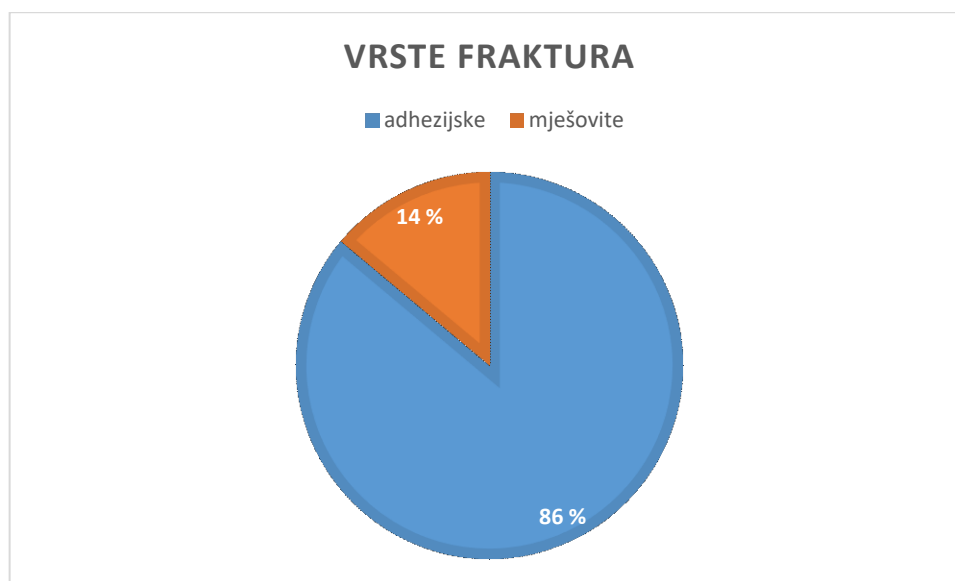
Ispitivanje lomne površine između dentina i kompozitnog materijala

χ^2 test ukazao je na statistički značajnu povezanost vrste materijala i vrste frakture ($p < 0,001$). Kod G-Premio Bonda i Adper Single Bond 2 materijala dominantno su zabilježene adhezijske frakture (u 99,4 % i 97,5 % slučajeva), dok je kod Clearfila njihov udio bio značajno manji (61,3 %), uz 38,8 % mješovitih fraktura (tablica 9).

Tablica 9. Distribucija fraktura prema materijalu.

vrsta frakture	G-Premio Bond	Adper Single Bond 2	Clearfil SE Bond 2
adhezijska	99,4 %	97,5 %	61,3 %
mješovita	0,6 %	2,5 %	38,8 %
ukupno	100,0 %	100,0 %	100,0 %

Na slici 37 vidljiv je dijagram učestalosti adhezijskih i mješovitih fraktura, pri čemu je učestalost adhezijskih fraktura bio 86 %.



Slika 37. Dijagram učestalosti adhezijskih i mješovitih fraktura

U zasebnoj analizi povezanosti načina frakture i vezne čvrstoće, provedenoj isključivo na Clearfil SE Bond 2 caklinsko-dentinskom adhezijskom sustavu, adhezijske frakture u prosjeku su nastale pri nižoj veznoj čvrstoći (27,9 MPa) u odnosu na mješovite frakture (38,9 MPa) (t-test; $p < 0,001$).

U analizi povezanosti načina frakture i proteka vremena od tretmana, provedenoj isključivo na Clearfil SE Bond 2 caklinsko-dentinskom adhezijskom sustavu, hi-kvadrat test ukazao je na statistički značajnu razliku u zastupljenosti adhezijskih i mješovitih fraktura tijekom vremena ($p = 0,036$). Mjesec dana nakon tretmana zabilježen je jednak udio adhezijskih (50 %) i mješovitih fraktura (50 %), a protekom vremena došlo je do povećane zastupljenosti adhezijskih fraktura – 57,5 % naspram 42,5 % u razdoblju od 3 i 6 mjeseci nakon tretmana, dok je 12 mjeseci nakon tretmana zabilježeno 80 % adhezijskih naspram 20 % mješovitih fraktura prilikom korištenja Clearfil SE Bond 2 caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava.

Veći udio adhezijskih fraktura kod CSB sa starenjem nije bio povezan s znatno nižim vrijednostima prosječne vezne čvrstoće kod adhezijskih fraktura u odnosu na mješovite kao što je prikazano u tablici 10.

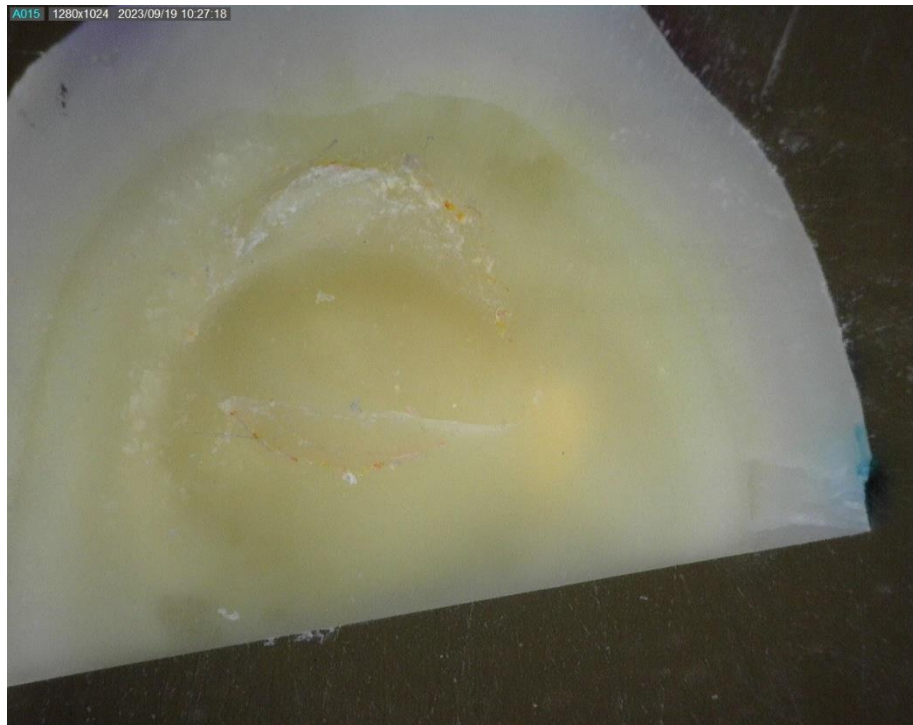
Tablica 10. Udio adhezijskih i mješovitih fraktura s protekom vremena.

fraktura	mjesec	N	Prosječna vezna čvrstoća	Std	Minimum	Maximum
adhezijska	1	20	28,5	4,9	18,7	35,5
	3	23	29,4	4,6	19,9	38,5
	6	23	26,1	6,7	14,2	38,5
	12	32	27,6	6,4	14,2	37,0
mješovita	1	20	39,9	6,1	32,7	50,1
	3	17	38,1	6,8	26,2	49,2
	6	17	38,4	6,9	17,8	49,2
	12	8	39,2	4,6	32,0	46,6

Dino-Lite digitalni mikroskop korišten je za fotografiranje fraktura koje su vidljive na slikama 38-40.



Slika 38. Slika uzorka s adhezijskom frakturom pod digitalnim mikroskopom *Dino-Lite*.



Slika 39. Slika uzorka s mješovitom (dentinskom) frakturom pod digitalnim mikroskopom *Dino-Lite*.



Slika 40. Slika uzorka s mješovitom (kompozitnom) frakturom pod digitalnim mikroskopom *Dino-Lite*.

Weibull analiza

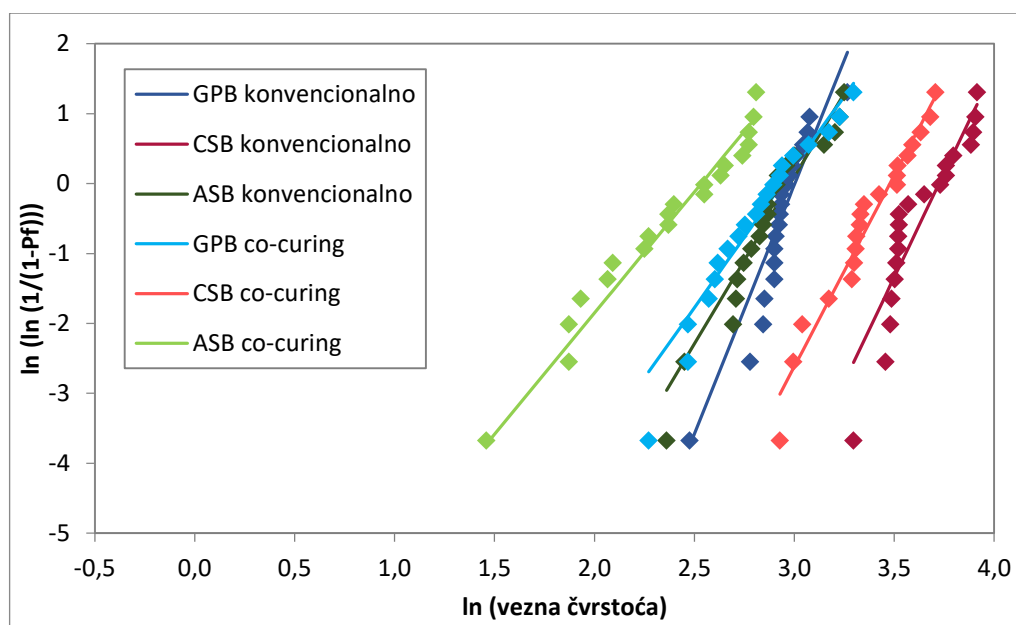
Najveći Weibullov modul nakon 1 mjeseca ostvaren je u skupini G-Premio Bond konvencionalno (tablica 11) nakon 3 mjeseca u skupini Clearfil SE Bond 2 co-curing (tablica 12), a nakon 6 i 12 mjeseci u skupini Clearfil SE Bond 2 konvencionalno (tablica 13 i 14), na što ukazuju rezultati MLE procjene. Najmanje pouzdana eksperimentalna skupina je Adper Single Bond 2 co-curing s najmanjim Weibullovim modulusom u svim vremenskim točkama (prema MLE procjeni).

Na slikama 41-44 prikazani su Weibullovi dijagrami po vremenskim točkama ispitivanja vezne čvrstoće (nakon 1, 3, 6 mjeseci i 1 godine). Na slikama 45-50 prikazani su Weibullovi dijagrami za svaki korišteni caklinsko-dentinski adhezijski sustav s obzirom na način polimerizacije.

Tablica 11. Weibullova analiza na mjerenjima vezne čvrstoće nakon mjesec dana starenja.

Eksperimentalna skupina	Weibull MLE	
	Parametar skale (karakteristična čvrstoća)	Parametar oblika (Weibullov modul)
GPB konvencionalno	20,13	7,13
GPB co-curing	18,92	4,03
CSB konvencionalno	41,45	5,97
CSB co-curing	32,42	5,47
ASB konvencionalno	19,68	4,78
ASB co-curing	12,61	3,46

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2



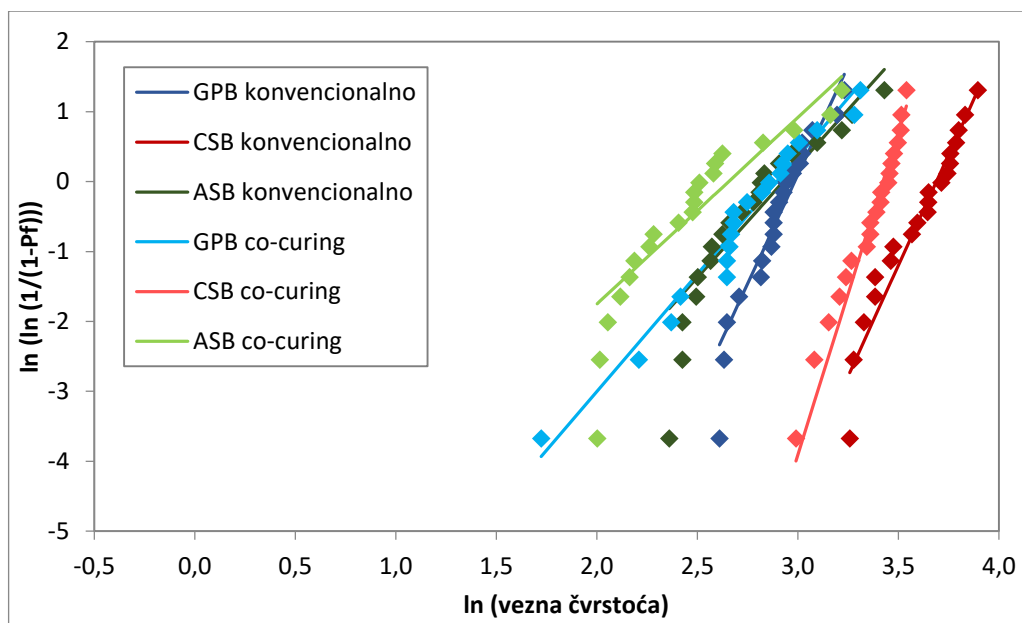
Slika 41. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće nakon mjesec dana starenja.

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; $\ln$, prirodni logaritam; P_f , vjerojatnost neuspjeha

Tablica 12. Weibullova analiza na mjerenjima vezne čvrstoće nakon 3 mjeseca starenja.

Eksperimentalna skupina	Weibull MLE	
	Parametar skale (karakteristična čvrstoća)	Parametar oblika (Weibullov modul)
GPB konvencionalno	19,78	6,23
GPB co-curing	18,08	3,36
CSB konvencionalno	40,03	6,33
CSB co-curing	30,69	9,22
ASB konvencionalno	18,71	3,20
ASB co-curing	14,24	2,67

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2



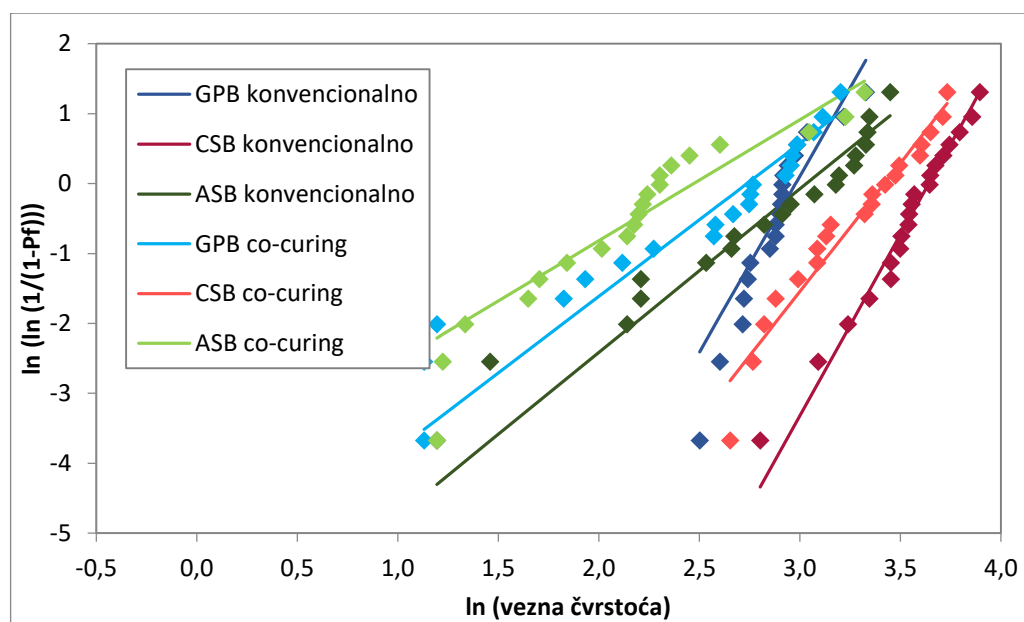
Slika 42. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće nakon 3 mjeseca starenja.

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; $\ln$, prirodni logaritam; P_f , vjerojatnost neuspjeha

Tablica 13. Weibullova analiza na mjerenjima vezne čvrstoće nakon 6 mjeseci starenja.

Eksperimentalna skupina	Weibull MLE	
	Parametar skale (karakteristična čvrstoća)	Parametar oblika (Weibullov modul)
GPB konvencionalno	19,67	5,04
GPB co-curing	15,44	2,19
CSB konvencionalno	38,17	5,17
CSB co-curing	30,59	3,67
ASB konvencionalno	20,78	2,34
ASB co-curing	11,85	1,73

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2

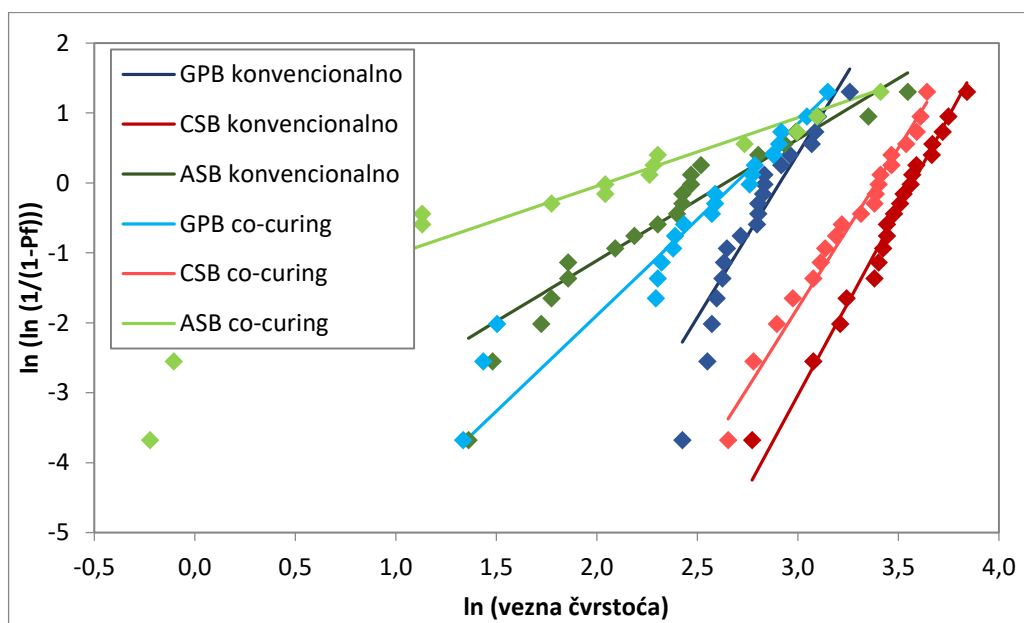


Slika 43. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće nakon 6 mjeseci starenja. GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; $\ln$, prirodni logaritam; P_f , vjerojatnost neuspjeha

Tablica 14. Weibullova analiza na mjerenjima vezne čvrstoće nakon 12 mjeseci starenja.

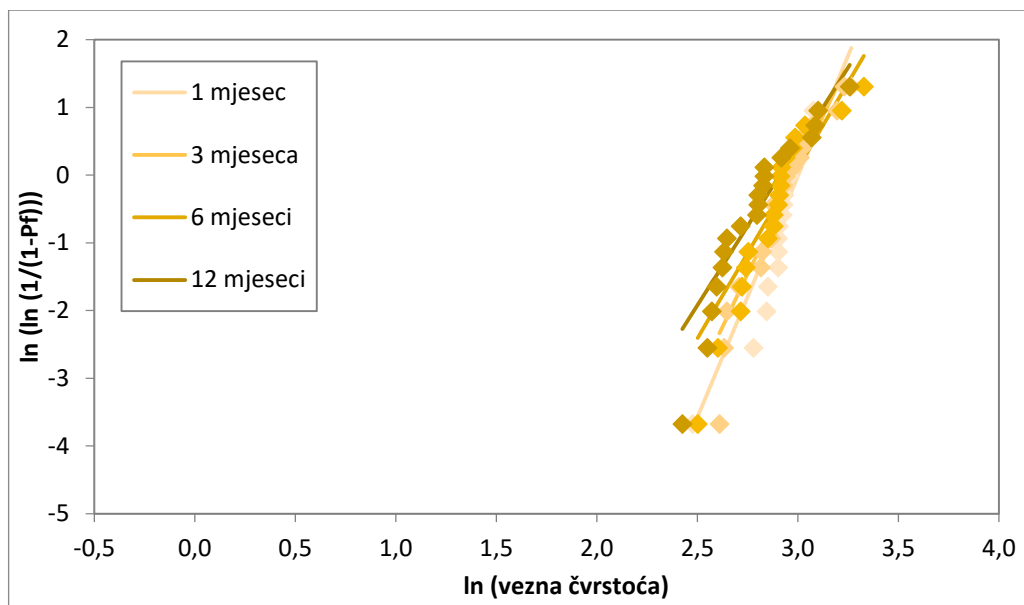
Eksperimentalna skupina	Weibull MLE	
	Parametar skale (karakteristična čvrstoća)	Parametar oblika (Weibullov modul)
GPB konvencionalno	18,37	4,68
GPB co-curing	14,74	2,74
CSB konvencionalno	35,61	5,31
CSB co-curing	29,70	4,58
ASB konvencionalno	14,01	1,74
ASB co-curing	7,74	0,98

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2



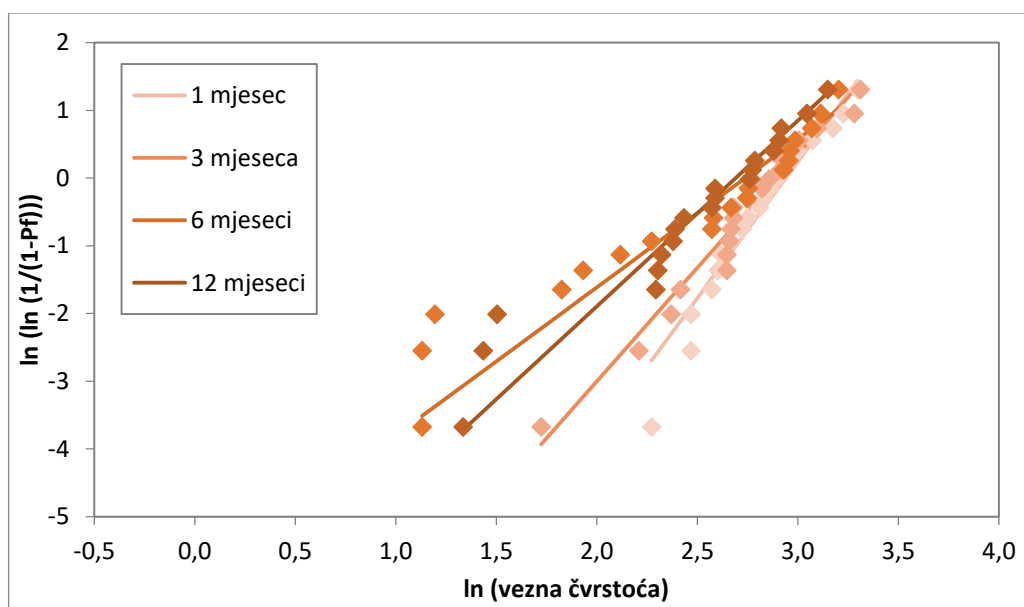
Slika 44. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće nakon 12 mjeseci starenja.

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; $\ln$, prirodni logaritam; P_f , vjerojatnost neuspjeh



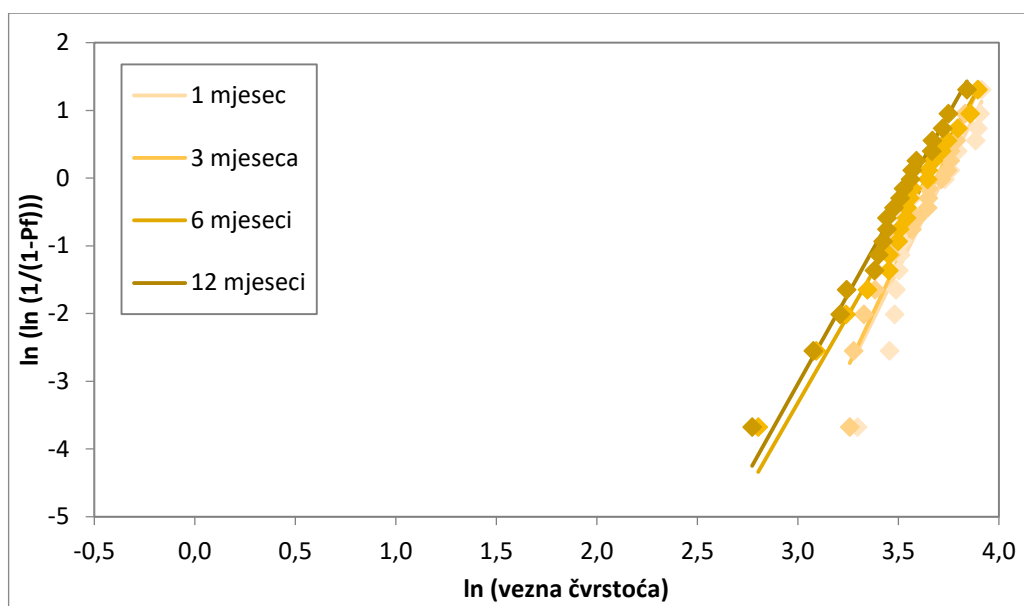
Slika 45. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće tokom 12 mjeseci za caklinsko-dentinski adhezijski sustav G-Premio Bond nanesen konvencionalnom metodom aplikacije.

ln, prirodni logaritam; Pf, vjerojatnost neuspjeha



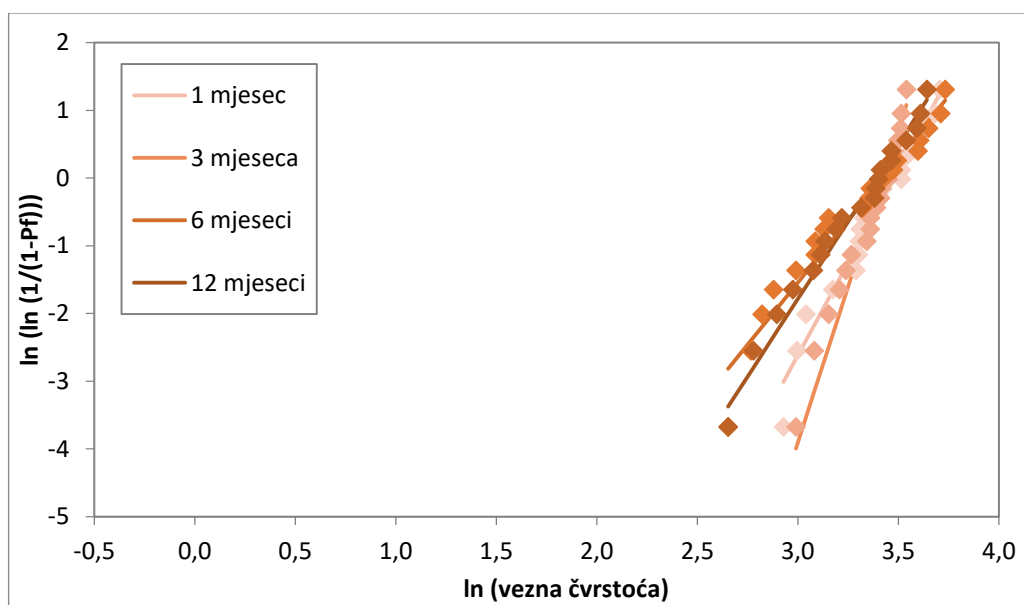
Slika 46. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće tokom 12 mjeseci za caklinsko-dentinski adhezijski sustav G-Premio Bond nanesen co-curing metodom aplikacije.

ln, prirodni logaritam; Pf, vjerojatnost neuspjeha



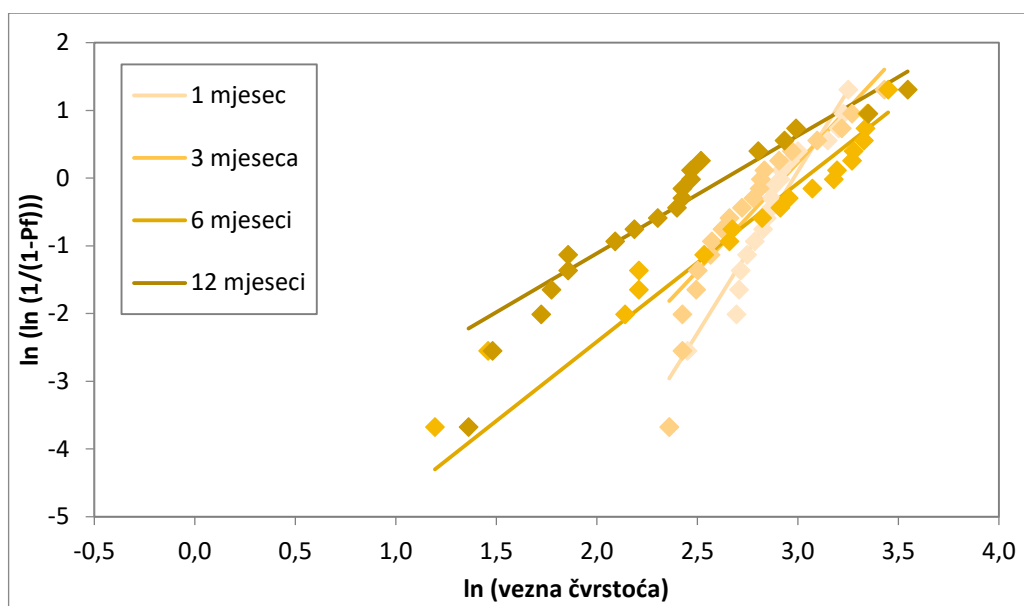
Slika 47. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće tokom 12 mjeseci za caklinsko-dentinski adhezijski sustav Clearfil SE Bond 2 nanesen konvencionalnom metodom aplikacije.

ln, prirodni logaritam; Pf, vjerojatnost neuspjeha

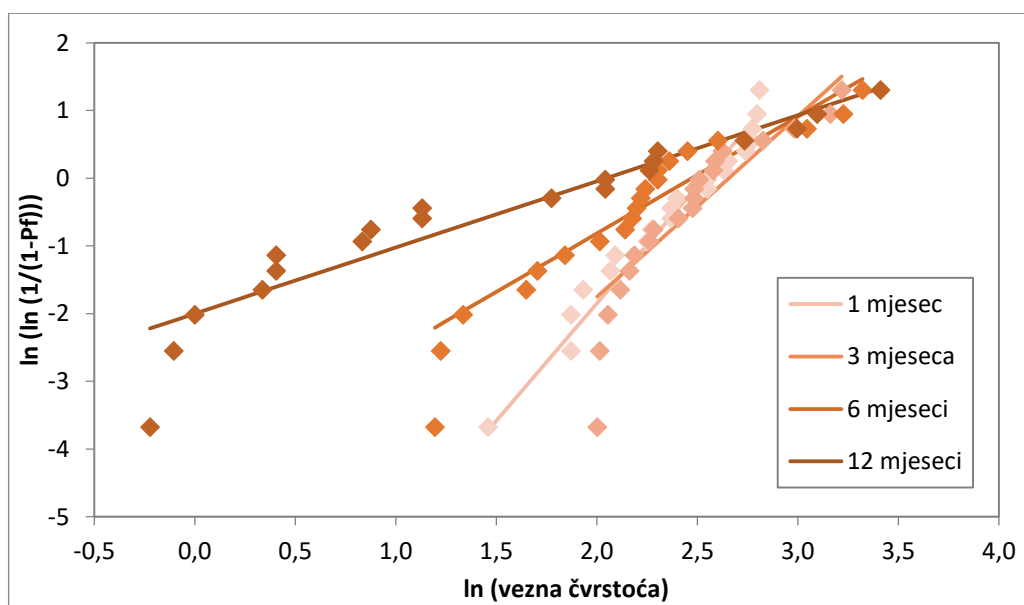


Slika 48. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće tokom 12 mjeseci za caklinsko-dentinski adhezijski sustav Clearfil SE Bond 2 nanesen co-curing metodom aplikacije.

ln, prirodni logaritam; Pf, vjerojatnost neuspjeha



Slika 49. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće tokom 12 mjeseci za caklinsko-dentinski adhezijski sustav Adper Single Bond 2 nanesen konvencionalnom metodom aplikacije. *ln*, prirodni logaritam; *Pf*, vjerojatnost neuspjeha



Slika 50. Weibullov dijagram na mjerenjima vezne čvrstoće tokom 12 mjeseci za caklinsko-dentinski adhezijski sustav Adper Single Bond 2 nanesen co-curing metodom aplikacije. *ln*, prirodni logaritam; *Pf*, vjerojatnost neuspjeha

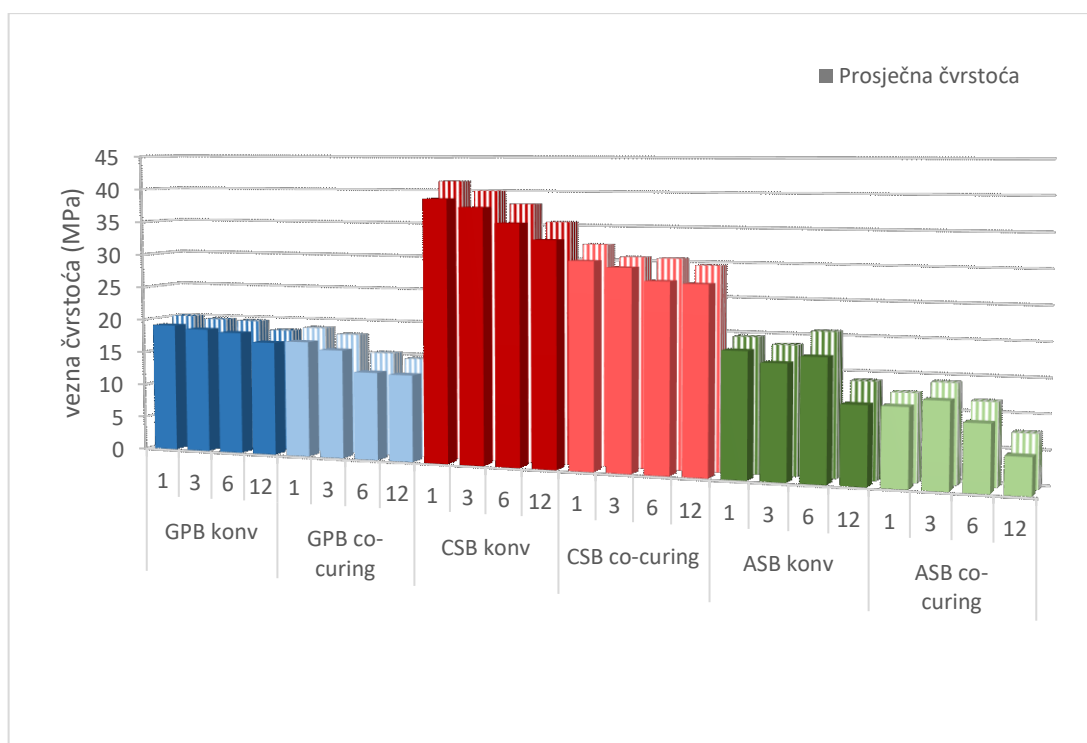
Najveća karakteristična čvrstoća izmjerena je u skupini Clearfil SE Bond 2 konvencionalnom metodom aplikacije te je nakon mjesec dana starenja iznosila 41,45 MPa. Najniža karakteristična čvrstoća izmjerena je u skupini Adper Single Bond 2 co-curing nakon 12 mjeseci starenja, a iznosi 7,74 MPa (tablica 15).

Tablica 15. Parametar skale (karakteristična čvrstoća) prema mjesecima (MLE procjena).

Eksperimentalna skupina	1. mjesec	3. mjesec	6. mjesec	12. mjesec
GPB konvencionalno	20,13	19,78	19,67	18,37
GPB co-curing	18,92	18,08	15,44	14,74
CSB konvencionalno	41,45	40,03	38,17	35,61
CSB co-curing	32,42	30,69	30,59	29,70
ASB konvencionalno	19,68	18,71	20,78	14,01
ASB co-curing	12,61	14,24	11,85	7,74

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2

Unutar određene eksperimentalne skupine, srednja čvrstoća i karakteristična čvrstoća slijedile su sličan obrazac varijacije tijekom vremena starenja. Najviše vrijednosti prosječne vezne čvrstoće bile su u istim eksperimentalnim skupinama kao i karakteristične vezne čvrstoće (slika 51).



Slika 51. Usporedba prosječne vezne čvrstoće i karakteristične vezne čvrstoće. GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; MPa, megapaskal

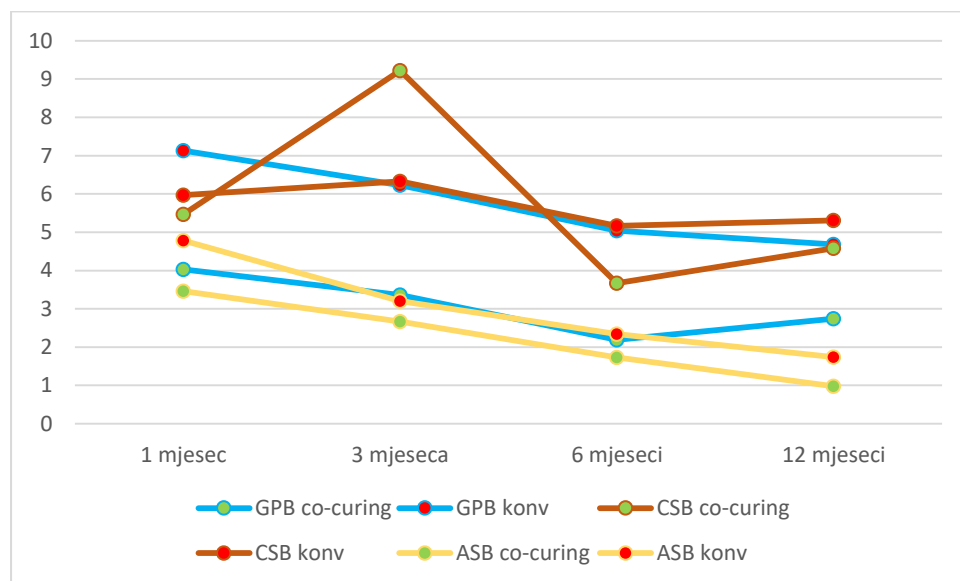
Tablica 16. Parametar oblika (Weibullov modul) prema mjesecima (MLE procjena).

Eksperimentalna skupina	1. mjesec	3. mjesec	6. mjesec	12. mjesec
GPB konvencionalno	7,13	6,23	5,04	4,68
GPB co-curing	4,03	3,36	2,19	2,74
CSB konvencionalno	5,97	6,33	5,17	5,31
CSB co-curing	5,47	9,22	3,67	4,58
ASB konvencionalno	4,78	3,20	2,34	1,74
ASB co-curing	3,46	2,67	1,73	0,98

GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2

Weibullov modul tj. parametar oblika smanjivao se tokom starenja kod svih eksperimentalnih skupina, izuzevši Clearfil SE Bond 2. U skupini Clearfil SE Bond 2 co-curing, Weibullov modul pokazao je rast nakon 3 mjeseca u odnosu na 1 mjesec (5,47 na 9,22). U istoj eksperimentalnoj skupini zabilježen je i najveći pad pouzdanosti nakon 6 mjeseci u odnosu na 3 mjeseca (tablica 16.). U skupini Clearfil SE Bond 2 konvencionalno, opažena je najmanja razlika u Weibullovom modulu tokom vremena.

U deskriptivnoj statistici, najveću prosječnu vrijednost u svim vremenskim točkama imala je eksperimentalna skupina Clearfil SE Bond 2 konvencionalno. Isto vrijedi i za karakterističnu čvrstoću. U analizi pouzdanosti, najmanja varijabilnost nakon mjesec dana starenja zabilježena je kod G-Premio Bonda konvencionalno, nakon 3 mjeseca kod Clearfil SE Bond 2 co-curing, a nakon 6 i 12 mjeseci kod Clearfil SE Bond 2 konvencionalno. Niže vrijednosti parametra oblika, pokazuju širu distribuciju vrijednosti vezne čvrstoće po testiranoj eksperimentalnoj skupini, što ukazuje na smanjenu ponovljivost i pouzdanost. Adper Single Bond 2, u svim eksperimentalnim skupinama, pokazao se kao materijal s najmanjom pouzdanosti.



Slika 52. Weibullov modul kao funkcija različitih metoda nanošenja caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i vremena starenja. GPB, G Premio Bond; CSB, Clearfil SE Bond 2; ASB, Adper Single Bond 2; konv, konvencionalna metoda polimerizacije; co-curing, istovremena svjetlosna polimerizacija

Na slici 52. može se uočiti dosljedan pad pouzdanosti sa starenjem uzoraka. U eksperimentalnoj skupini Clearfil SE Bond 2 nanesen i polimeriziran co-curing metodom vidljiv je skok nakon 3 mjeseca s posljedičnim padom. Najmanje izražen pad pouzdanosti tokom vremena uočen je kod Clearfil SE Bond 2 konvencionalnom metodom.

5.1. Utjecaj načina polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava na veznu čvrstoću

Temelj suvremene restaurativne stomatologije je adhezija. Dentalni caklinsko-dentinski adhezijski sustavi imaju ulogu posrednika koji veže restaurativni materijal na tvrda zubna tkiva i povećava otpornost, retenciju i bolje marginalno prilijevanje (146). Međutim, najveće ograničenje u području kompozitnih materijala i jedan od glavnih razloga kliničkog neuspjeha današnjih adhezijskih sustava je polimerizacijski stres. Tijekom procesa polimerizacije kompozitnih materijala dolazi do polimerizacijskog skupljanja zbog pretvorbe monomera u polimere što rezultira smanjenim ukupnim volumenom. To može uzrokovati razvoj unutarnjih kontrakcijskih naprezanja i naprezanja na rubovima restauracije (150).

Ako kontrakcijske sile nadvladaju vezne sile dolazi do marginalnog neuspjeha, odnosno postoperativne preosjetljivosti, rubnog propuštanja, rubne diskoloracije, sekundarnog karijesa i iritacije pulpe (148). Različiti čimbenici koji uzrokuju stvaranje polimerizacijskog stresa određeni su geometrijskim oblikom kaviteta (C konfiguracijski faktor, volumen), tehnikom postavljanja i polimerizacije dentalnog kompozitnog materijala te karakteristikama restaurativnog materijala (modul elastičnosti i skupljanje materijala). Predloženi su brojni klinički postupci i tehnike kako bi se smanjilo polimerizacijsko skupljanje i unaprijedilo marginalno brtvljenje restauracija. Jedna od predloženih metoda je istovremeno svjetlosno stvrdnjavanje adhezijskog sustava i prvog sloja kompozitnog materijala, odnosno „*co-curing*“ tehnika (100, 103, 124, 125, 151-153).

Unterbrink i Liebenberg razmatrali su korištenje tekućih kompozita kao „punjenih“ adheziva, kombinirajući jednokomponentni adheziv kao temeljni premaz za dentin s tankim slojem tekućeg kompozita kao „punjeni“ adheziv te su zajedno svjetlosno polimerizirani kako bi se eliminirala inhibicija kisika ekstremno tankih slojeva adheziva (128). Prema Rueggebergu i Margesonu, gornjih 15 μm adhezijske smole ne može polimerizirati zbog inhibicije kisika. Svaki sloj tanji od ovoga ne može se polimerizirati, čime se sprječava uspostavljanje veze (154). Tekući kompoziti su restaurativni materijali niske viskoznosti na bazi smole, koji se razlikuju od konvencionalnih kompozitnih materijala po količini punila i sadržaju smole (155). Ovi materijali su manje kruti i mogli bi imati modul elastičnosti 20-30 % niži od konvencionalnih hibridnih kompozita (156). Upotreba tekućeg kompozitnog materijala kao srednjeg tankog sloja predložena je kao sredstvo za prevladavanje polimerizacijskog stresa na temelju koncepta *elastic cavity wall* (157, 158). Prema navedenom konceptu, polimerizacijski stres koji je

generiran naknadnim slojem kompozitnog materijala višeg modula može biti apsorbiran elastičnim međuslojem, čime se smanjuje naprezanje na spoju zub-restaurativni materijal (128). Iako postoji nedostatak znanstvenih radova o učinku istovremene svjetlosne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala na smičnu veznu čvrstoću kompozitnog materijala s dentinom, prethodna istraživanja nisu pružila dokaze u prilog *co-curing* metode.

Chapman i suradnici usporedili su veznu čvrstoću tri samojetkajuća adhezijska sustava na caklini i dentinu trajnih zubi nakon 24 sata (147), dok su Viswanathan i suradnici procijenjivali smičnu veznu čvrstoću na mliječnim zubima koristeći jetkajuće-ispiruć i samojetkajući caklinsko-dentinski adhezijski sustav (159).

Viswanathan i suradnici, isto kao i Chapman i suradnici izvijestili su o značajno nižoj smičnoj čvrstoći prijanjanja na dentin kod *co-curing* metode u odnosu na konvencionalnu metodu tj. odvojenu svjetlosnu polimerizaciju adhezijskog sustava i kompozitnog materijala. Nedostatak su temeljili na dva čimbenika: neadekvatna polimerizacija vezivnog sredstva (caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava) i kontrakcijska naprezanja kompozitnog materijala koji ga preklapa prilikom polimerizacije (147, 159).

Također, McCabe i Rusby testirali su smičnu veznu čvrstoću nakon 24 sata te su zaključili da iako *co-curing* metoda štedi vrijeme također i proizvodi znatno nižu smičnu veznu čvrstoću u odnosu na konvencionalnu tehniku polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava (160).

In vitro studija Abdelaziz i suradnika koja je imala za cilj procijeniti utjecaj modaliteta primjene caklinsko dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala na njihovu vrijednost prijanjanja na strukturu zuba i na otpornost na opterećenje, također je pokazala niže vrijednosti prosječne vezne čvrstoće prilikom *co-curing* metode (161).

Ipak, podaci iz literature upućuju na mogući uspjeh tehnike istovremene svjetlosne polimerizacije adhezijskog sustava i kompozitnog materijala ako se koriste debeloslojni (*bulk-fill*) kompozitni materijali. Debeloslojni kompozitni materijali imaju sposobnost propuštati polimerizacijsko svjetlo mnogo dublje od konvencionalnih kompozitnih materijala što rezultira manjim kontrakcijskim naprezanjem (121, 161-163). Bucuta i Ilie tvrde da debeloslojni kompozitni materijali bolje propuštaju svjetlost od konvencionalnih kompozita (121). Zbog prigušenja polimerizacijske svjetlosti, dublji slojevi još uvijek ne postižu optimalnu polimerizaciju kao površina, unatoč većoj translucenciji (89, 164).

Postoje radovi koji su procijenjivali utjecaj različitih metoda polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava na mikropropuštanje. Mikropropuštanje se definira kao propuštanje mikroorganizama i toksina između ispuna i stijenki kaviteta. Iako mikropropuštanje može ostati klinički neprepoznato, ono je jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na trajnost nadomjestaka (165).

Prvu studiju koja se predstavljena da znanstveno analizira predloženu teoriju Unterbrinka i Liebenberga in vitro objavili su Deliperi i suradnici. Oni su proučavali da li je mikropropusnost manja uporabom *co-curing* metode. Zaključili su da na mikropropuštanje nije utjecao niti caklinsko-dentinski adhezijski sustav niti tehnika njegovog postavljanja, čime ova studija proturječi predloženoj teoriji (166).

Sensi i suradnici proučavali su razliku u mikropropusnosti koristeći samo mikrohbridni kompozit te mikrohbridni kompozit s podlogom tekućeg kompozita polimeriziran odvojeno i istovremenom svjetlosnom polimerizacijom. Iako niti jedna od testiranih grupa nije bila sposobna u potpunosti spriječiti mikropropuštanje na rubovima dentina, upotreba tekućeg kompozitnog materijala polimeriziranog istovremeno s caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavom dala je najgore rezultate u navedenoj studiji. To su objasnili potencijalnim istiskivanjem vezivnog sredstva ili ograničenom dubinom stvrdnjavanja dvokomponentnog sloja (146).

U nedavnom istraživanju mikropropusnosti, rezultati su bili u suprotnosti s dosadašnjim studijama. Rezultati nisu pokazali statistički značajne razlike za skupine u kojima je provedena istovremena svjetlosna polimerizacija te odvojena svjetlosna polimerizacija. Ipak, u skupini u kojoj je testirana *co-curing* tehnika postignute su niže vrijednosti mikropropuštanja. To potvrđuje da je ovo valjana tehnika koja može biti korisna u određenim kliničkim situacijama (167).

Tores i suradnici procijenjivali su smičnu veznu čvrstoću na caklinskim uzorcima kontaminiranim i ne kontaminiranim slinom uspoređujući istovremenu i odvojenu svjetlosnu polimerizaciju adhezijskog sustava i pečatne smole. Kod kontaminiranih zubi nije zabilježena statistički značajna razlika u veznoj čvrstoći dok je kod ne kontaminiranih uzoraka vezna čvrstoća bila viša i statistički značajna kod uzoraka koji su polimerizirani odvojenom svjetlosnom polimerizacijom (168).

McMurphyja i suradnici proučavali su utjecaj svjetlosno polimerizirajućih adhezivnih sredstava na čvrstoću veze pečatnih smola na ekstrahranim zubima. To se izvodilo isključivo na caklini.

Istovremena svjetlosna polimerizacija caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i pečatne smole oslabilo je mikrorasteznu veznu čvrstoću (169).

U ovom istraživanju, budući da je uočena statistički značajna razlika u svim ekperimentalnim skupinama između odvojene i istovremene svjetlosne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala, odbacuje se prva nul-hipoteza.

Unatoč metodološkim i kriterijskim razlikama, rezultat postignut ovom tehnikom u skladu je sa sličnim studijama. U nedavnom istraživanju, gdje se testirala vezna čvrstoća odvojenom i istovremenom svjetlosnom polimerizacijom univerzalnog caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog cementa, također su zabilježene niže vrijednosti vezne čvrstoće za *co-curing* metodu. Kao objašnjenje navodi se slabljenje i disperzija svjetlosne energije prilikom istovremenog prolaska polimerizacijske svjetlosti kroz caklinsko-dentinski adhezijski sustav i kompozitni materijal, ograničavajući izloženost adhezijskog sustava svjetlosti za polimerizaciju što nakraju dovodi do nepovoljne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i stvaranja nestabilnog veznog spoja, koje će najvjerojatnije ostati u obliku gela (170). Stoga, *co-curing* tehnika nije idealna za polimerizaciju (171). U materijalima koji polimeriziraju svjetlom, polimerizacija se može postići izlaganjem monomera adhezijskog sustava fotopolimerizirajućem svjetlu dovoljnog izlaza i odgovarajuće valne duljine, koja mora odgovarati valnim duljinama koje apsorbira fotoinicijator uključen u adhezijski sustav za tu svrhu (86).

Određivanje je li restauracija potpuno stvrdnuta jedan je od najvećih izazova u kliničkoj praksi. Najgornji sloj stvrdne se gotovo trenutno dok dublja područja još uvijek reagiraju. Stručnjaci moraju biti svjesni činjenice da se energija smanjuje i raspršuje s povećanjem dubine materijala. Stoga postoji rizik da se monomer ne pretvori u polimer (172).

Neprozirnost i viskoznost kompozitnog materijala koja se nalazi na vrhu, zbog prisutnosti punila, ograničava prodiranje svjetla, koje možda neće dosegnuti dubinu infiltracije temeljnog premaza (161, 172). Duljina polimernih lanaca određena je količinom do koje se adhezijski monomeri transformiraju u polimer, što zauzvrat definira konačnu čvrstoću polimera (173, 174). Ako monomeri nisu u potpunosti polimerizirani, kohezivna svojstva adhezivne površine su smanjena, snižavaju veznu čvrstoću i utječu na ukupni mehanizam prijanjanja. Iz tog razloga, adhezijski sustavi se moraju pravilno polimerizirati svjetlom prema preporukama proizvođača kako bi se postigla stabilna spojna površina (175).

Tijekom istodobne svjetlosne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala, prodiranje smolastih produžetaka u dentinske tubule i njihove bočne grane se pogoršava jer se kompozitni materijal skuplja. Budući da ne postoji potpuno stvaranje mreže međusobno povezanih smolastih produžetaka, stvara se nedovoljno čvrsta veza (176).

Također, moguće je pretpostaviti da caklinsko-dentinski adhezijski sustav u dodiru s kompozitnim materijalom prije polimerizacije stvara viskoznu smjesu i umanjuje svojstva adhezijskog sustava. Nadalje, moguće je da je sloj adhezijskog sustava u ovim skupinama bio neadekvatno polimeriziran zbog interferencije čestica punila, jer svaka komponentna dodana u smjesu smole može potencijalno utjecati na reakciju polimerizacije i konačne karakteristike adhezijskog sustava (6).

Iako se vrijeme nanošenja smanjuje u *co-curing* metodi, rezultirajuća čvrstoća spoja možda neće izdržati naprezanje koji nastaje tijekom polimerizacijskog skupljanja (147).

Pokazalo se da uporaba izvora svjetlosti s odgovarajućom snagom zračenja i korištenje vremena ekspozicije koja premašuje preporuke od strane proizvođača poboljšava stupanj pretvorbe i smanjuje propusnost caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, pridonoseći poboljšanju njihove *in vitro* učinkovitosti (173, 174, 177, 178). Nažalost, većina proizvođača predlaže jednokratno trajanje izlaganja bez obzira na vrstu materijala, nijansu ili kliničku udaljenost od vrha. Obično proizvođači kompozitnih materijala preporučuju određena vremena izlaganja za svoje proizvode koja često ne odgovaraju onima proizvođača polimerizacijskog svjetla (176).

Prilikom polimerizacije adhezijskih sustava u dubokim kavitetima 2. razreda, vrijeme izlaganja treba produljiti od 40 do 60 s kako bi se zajamčio odgovarajući stupanj pretvorbe (179).

U ovom istraživanju vrijeme polimerizacije za istovremenu svjetlosnu polimerizaciju iznosilo je 40 s, prema većini drugih istraživanja, kao i prema pretpostavci da proizvođači preporučuju minimalnu polimerizaciju od 20 s za kompozitnu smolu, kao i 10-20 s za caklinsko-dentinske adhezijske sustave. Ostaje opcija da se vrijeme polimerizacije treba produžiti, međutim, treba paziti da ne dođe do pretjeranog povišenja temperature koje može imati štetan učinak na pulpu, posebno kada se koriste polimerizacijska svjetla visoke snage (178).

Također, mehanizmi koji se koriste za postizanje dublje polimerizacije i sniženog naprezanja razlikuju se među proizvođačima debeloslojnih kompozita. Prisutnost pigmenta i neusklađenost indeksa loma između organske matrice i punila glavni su čimbenici koji uzrokuju smanjenje prijenosa svjetlosti (180).

Osim korištenja punila i monomera sa sličnim indeksom loma, smanjenje sadržaja punila još je jedan pristup za povećanje prijenosa svjetlosti i omogućavanje polimerizacije na većim dubinama. Međutim, manji sadržaj punila rezultira kompozitom s nižim mehaničkih svojstava,

stoga je potrebno dodatan sloj kompozita pravilne viskoznosti za obnavljanje okluzalne površine (181).

Iako je u svim eksperimentalnim skupinama zabilježena statistički značajna razlika između dvije tehnike polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava, u skupini Clearfile SE Bond 2 opažena je najveća razlika u prosječnoj veznoj čvrstoći. Moguća razlika mogla se pojaviti u stvarnom vremenu kontakta između aktiviranog kiselog monomera i površine dentina. Budući da se temeljni premaz i vezivna smola nanose odvojeno, zakašnjela svjetlosna polimerizacija adhezijskog sustava može dovesti do prekomjernog jetkanja dentina koje dovodi do dublje demineralizacije intertubularnog i peritubularnog dentina. Ova situacija obično ometa pravilnu infiltraciju monomera smole te značajno smanjenje vezne čvrstoće (182).

Veća odstupanja u prosječnoj veznoj čvrstoći između različitih eksperimentalnih skupina, možda se može objasniti i formulacijom caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava (109). Naime najmanju prosječnu razliku ima G-Premio Bond, koji ne sadrži monomer HEMA.

Mala molekularna težina HEMA smanjuje viskoznost dentalnog adhezijskog sustava, što rezultira tanjim slojevima adhezijskog sustava. Pretjerano istanjeni slojevi adhezijskog sustava povezani su sa smanjenom fizičko-mehaničkom čvrstoćom što je još dodatno rezultiralo neoptimalnom stopom polimerizacije (183).

Također, mnogi čimbenici utječu na stupanj polimerizacije smolastog monomera, a u ovom slučaju uključuju debljinu inkrementa i vrstu punila (184).

Budući da je u eksperimentalnoj skupini G-Premio Bond zabilježena najmanja razlika u prosječnoj veznoj čvrstoći, možemo zaključiti da povećanjem broja koraka kojih se treba pridržavati, postoji veća vjerojatnost unošenja pogrešaka u svaki od tih koraka, oštećujući postupak vezivanja (185).

Iako studije ne govore u prilog istovremenoj svjetlosnoj polimerizaciji, različite metodologije studija mogle bi biti razlog razlika u rezultatima. Preporuka za buduća istraživanja je pokušaj normizacije metode.

5.2. Starenje uzoraka (stabilnost adhezivne veze)

Cilj adhezivnih postupaka je formiranje i održavanje stabilnog spoja caklinsko-dentinski adhezijski sustav-dentin određeni broj godina, osiguravajući stalnu čvrstoću, rubno brtvljenje i kliničku trajnost. Dulja trajnost adhezijskih restauracija mogla bi riješiti niz kliničkih problema, kao što su mikropropuštanje, rubne diskoloracije, sekundarni karijes, postoperativna osjetljivost i posljedično gubitak retencije kompozitnog ispuna (7, 31, 186, 187).

Bez obzira na korištenu strategiju adhezije (tehniku jetkanja i ispiranja ili tehniku samojetkanja), adhezija na dentin oslanja se na formiranje hibridnog sloja. Hibridni sloj stvoren je na varijabilnoj i dinamičkoj organskoj fazi dentina koja nije savršena i s vremenom može doći do neuspjeha. Adhezija na dentinu izazov je u kliničkom radu jer se radi o heterogenom supstratu s visokim sadržajem proteina koji je inherentno vlažan. Prisutnost vode u adhezivnom spoju predstavlja sredstvo za hidrolitičku razgradnju komponenti hibridnog sloja odnosno posljedičnu degradaciju spoja (188).

Pokušaji utvrđivanja učinkovitosti caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava moraju uključivati ispitivanje trajnosti (189). In vitro se može simulirati u eksperimentima dugotrajnog skladištenja u vodi i toplinskog ciklusa, što omogućuje normizaciju uvjeta prije i poslije skladištenja, a procjena degradacije pomoću testova vezne čvrstoće omogućuje jednostavnu usporedbu (17). Najčešće korištena tehnika umjetnog starenja je dugotrajno skladištenje u vodi, budući da je voda presudna za degradaciju (190). Uzorci se pohranjuju u kapljevini na 37 °C tokom određenog razdoblja (17). Brojne studije izvjestile su o značajnom smanjenju smične vezne čvrstoće pod različitim režimima ispitivanja, čak i nakon relativno kratkih razdoblja skladištenja (191-194). Degradacija adhezijskog spoja nakon umjetnog i ubrzanog starenja, primjećena je i u istraživanjima rastezne vezne čvrstoće (32, 195-200).

Važnost upijanja vode za smanjenje vezne čvrstoće dokazana je usporednim skladištenjem uzoraka u vodi ili ulju. Dok je skladištenje u ulju bilo povezano s očuvanom ili povećanom čvrstoćom veze (201), skladištenje u vodi imalo je negativne učinke na veznu čvrstoću različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava (32, 197, 202-204).

Krivulja vezne čvrstoće, dobivena iz prethodnih rezultata mjerenja, smanjuje se uglavnom nakon 100 dana ili 6 mjeseci, a određena vezna čvrstoća se zadržava nakon dugotrajnog skladištenja u vodi (17, 205, 206).

Ti nalazi su u skladu s rezultatima ove studije, što znači da se nulta hipoteza odbacuje. Budući da je opažena statistički značajna razlika u starenju uzoraka, prihvaćena je alternativna hipoteza da postoji razlika u veznoj čvrstoći nakon starenja uzoraka. U istraživanju je zabilježena smanjena vezna čvrstoća nakon 6 mjeseci u odnosu na mjesec dana, s dodatnim padom nakon 12 mjeseci.

Takvo opadanje učinkovitosti vezivanja tijekom vremena moglo bi se objasniti degradacijom komponenata adhezijske veze zbog skladištenja u vodi (207). Hibridni sloj uglavnom je podvrgnut kemijskoj i mehaničkoj degradaciji (17). Kemijski, spoj zuba i materijala je izložen vodi i enzimima otpuštenim iz matrice dentina (208). To se može povezati sa sposobnošću adhezivnih sustava da apsorbiraju vodu, koja igra ulogu u hidrolitičkoj degradaciji veze smoladentin nakon dugotrajnog skladištenja (207). Voda se može infiltrirati i pogoršati mehanička svojstva polimerne matrice bubrenjem, smanjujući sile trenja između polimernih lanaca, a proces je poznat kao "plastifikacija" (203). Mehanički, nezaštićena kolagena vlakna izložena su denaturaciji i osjetljiva su na pucanje uslijed cikličkog zamora nakon što su bili podvrgnuti ponavljajućim opterećenjima tijekom rada (188). Degradacija, točnije morfološke promjene u kolagenu i smoli mogu rezultirati smanjenjem vezne čvrstoće (190).

U literaturi su opisana dva glavna mehanizma kroz koja se odvija degradacija hibridnog sloja: ispiranjem smole iz hibridnog sloja i enzimatskom razgradnjom njegovih kolagenih vlakana (190, 205, 209).

Hidroliza se smatra primarnim razlogom za degradaciju smole unutar hibridnog sloja (210). Hidrolitička razgradnja događa se samo u prisutnosti vode i kemijska je reakcija koja može prekinuti kovalentne veze između polimera (27, 186). Vodene inkluzije unutar hibridnog sloja, točnije nevezana voda između ogoljenih vlakana kolagena, služe kao funkcionalni medij za hidrolizu matrice smole (188). Nepotpuna infiltracija monomera smole u demineraliziranu matricu dentina i nedovoljna polimerizacija adhezivne smole mogu stvoriti nedostatke adhezijske veze (190). Iako se prisutnost nepotpune infiltracije dentina smolom pripisuje jetkajuće-ispirućim caklinsko-dentinski adhezijskim sustavima, hidroliza polimernih komponenti događa se i u hibridnim slojevima samojetkajućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava (205). Premda su samojetkajući adhezijski sustavi dizajnirani da se infiltriraju tamo gdje demineraliziraju, područja bogata vodom unutar hibridnih slojeva ne mogu se eliminirati i također se očituju kao nanopropuštanje (210). Razlog tome je nepotpuno uklanjanje vode koja je povezana s monomerima hidrofilne smole putem vodikovih veza (208). Nepotpuna infiltracija nastaje uglavnom zbog teškoće istiskivanja i naknadne zamjene zarobljene vode.

Neinfiltrirane zone opisane su kao porozne regije s izloženom i nestabilnom demineraliziranom kolagenom mrežom okruženom međufibrilarnim prostorom ispunjenim vodom (188). Nedovoljna infiltracija i otežano uklanjanje vode razlozi su zašto dio kolagena ostaje nezaštićen, što posljedično rezultira aktivacijom endogenih proteaza, zvanih matrične metaloproteinaze (MMP) i cisteinskih katepsina (CT), prisutnih u dentinu.

Matrične metaloproteinaze su skupina neutralnih proteolitičkih enzima ovisnih o kalciju i cinku, koji reguliraju fiziološki i patološki metabolizam tkiva sastavljenih od kolagenih vlakana (208). Endogena matrica dentina sadrži MMP u neaktivnom obliku koji su zarobljeni u tkivu iz procesa mineralizacije i mogu se aktivirati različitim kemijskim i fizičkim mehanizmima (188). Smatra se da su otpuštanje i aktivacija ovih enzima, koji potiču od domaćina (208), tijekom adhezije na dentin odgovorni za manifestaciju stanjivanja i nestanka kolagenih vlakana iz nepotpuno infiltriranih hibridnih slojeva (190, 204, 209). MMP-ovi su izloženi i aktivirani ortofosforom kiselinom ili samojetkajućim kiselim temeljnim premazima tijekom procesa nanošenja adhezijskog sustava (211). Stoga, izravni dokazi povećanja MMP-2 i -9 u korelaciji su s jačinom kiseline. Što je kiselina jača, to se više oslobađa MMP-a, što rezultira slomom adhezije tijekom vremena. To je vjerojatno povezano s činjenicom da se time izlaže više dentinske matrice (4).

O kolagenolitičkoj aktivnosti u dentinu prvi su izvijestili Dayan i suradnici (212), dok su Tjäderhane i suradnici pružali dodatna pojašnjenja i pripisali ovu aktivnost matrici metaloproteinaze (213). Druga skupina endogenih proteolitičkih enzima u matricama dentina s implikacijama u degradaciji dentina su cisteinski katepsini. Endogene proteaze su zapravo hidrolaze, budući da one zahtijevaju nevezanu vodu za cijepanje peptida kolagena. Tijekom postupaka spajanja dentina, vrlo je teško, ako ne i nemoguće, u potpunosti obuhvatiti najdublji dio demineraliziranog kolagene fibrile unutar hibridnog sloja sa smolom. Praznine između izložene kolagene fibrile pune se vodom, što omogućuje aktivaciju endogenih enzima i degradaciju kolagena, što dovodi do plastificiranja adhezijske smole i mehaničkog naprezanja izloženih fibrila (214).

Iako nije sasvim jasno dolazi li prvo do gubitka kolagena ili plastificiranja, studije elektronskom mikroskopijom pokazuju da degradacija kolagena može prethoditi gubitku smole (188).

Današnji caklinsko-dentinski adhezijski sustavi uključuju u svoju formulaciju hidrofilne i hidrofobne komponente koje u vodenoj otopini proizvode nanofazno razdvajanje adheziva. Hidrofilni elementi prodiru u unutrašnjost hibridnog sloja, dok hidrofobni monomeri ostaju na površini. Budući da je hidrofoban, najčešći fotoinicijator kamforkinon ne prodire, što dovodi

do neadekvatne polimerizacije u najdubljoj zoni hibridnog sloja (215). Također, prisutnost zaostale vode u najetkanom dentinu može dodatno smanjiti polimerizaciju adhezivnih monomera, pridonoseći povećanju propusnosti unutar adhezivnog sloja. Bez obzira na sustav vezivanja i broj koraka potrebnih za njegove primjene, svi adhezijski sustavi pokazuju različite stupnjeve nepotpune polimerizacije koja se može povezati s opseg kretanja tekućine kroz adhezijski sloj. Nepotpuna polimerizacija i vodena sorpcija materijala dopuštaju mobilizaciju vode, koja stvara velike vodene kanale unutar hibridnog sloja (174, 186).

Nadalje, hidrofilni smolasti monomeri, kao što je HEMA, bitni su za infiltraciju adhezivne smole kroz mokar i demineraliziran dentin omogućujući hibridizaciju adheziva sa supstratom. Međutim, monomeri hidrofilne smole u formulacijama adheziva uzrokuju visoku sorpciju vode u sustavima smole i stvaraju hibridni sloj koji se nakon polimerizacije ponaša kao propusna membrana, dopuštajući kretanje vode kroz spojenu površinu (216). Kretanje vode počinje kao difuzijski mehanizam, nakon čega slijedi stvaranje velikih kanala ispunjenih vodom koji brzo razgrađuju hidrofilnu fazu adheziva, olakšavajući ispiranje smole i osjetljivost izloženih kolagenih vlakana na napad proteolitičkih enzima (174).

Ipak, potrebno je imati na umu da su caklinsko-dentinski adhezijski sustavi mješavine monomera, otapala, inicijatora i nanočestica za promicanje procesa adhezije te je otežavajuće držati jednu komponentu odgovornom za uspjeh ili neuspjeh. Adhezivi bi trebali postići ravnotežu hidrofilnosti prije polimerizacije i hidrofobnosti nakon, što je vrlo teško (215).

U ovom istraživanju starenje nije bilo povezano s adhezivnom strategijom. Demineralizirana kolagena vlakna osjetljiva su na vremenski ovisnu hidrolitičku razgradnju vodom, bez obzira na strategiju vezivanja (199).

Većina trenutnog znanja o adhezivnim spojevima potječe iz laboratorijskih studija. Pitanje jesu li ti laboratorijski rezultati na neki način povezani ili mogu predvidjeti kliničku izvedbu ostaje dvojbeno. Osim nekoliko slabih odnosa, većina pokušaja korelacije laboratorijskih i kliničkih podataka je neuvjerljiva. Većina studija koje procjenjuju veznu čvrstoću dentina provedena su u kratkim vremenskim razdobljima, općenito u razdobljima od 24 sata. Međutim, promjene u pH, temperaturi, opterećenjima žvakanja i kemijskim napadima obično se događaju u usnoj šupljini i utječu na spoj smola-zub tijekom mjeseci i godina (2).

U literaturi se opisuju različite metode starenja i rješenja za ubrzavanje degradacije veze, kao što su termocikliranje, skladištenje u vodi, natrijevom hipokloritu, propionskoj kiselini, octenoj

kisellini i etanolu (206, 217). Iako se ove metode razlikuju u nekoliko aspekata, sve pokušavaju proizvesti naprezanje duž vезnog spoja, što dovodi do mikrodefekata koji bi mogli potaknuti lom adhezije. Međutim, ne postoji konsenzus u pogledu metodologije istraživanja, posebno za termocikliranje i skladištenje u vodi, budući da su predloženi različiti brojevi ciklusa i mjeseci skladištenja vode. Osim toga, nije dobro utvrđeno mora li se voda redovito mijenjati da bi se potaklo starenje ili se može ostaviti nepromijenjena tijekom razdoblja starenja (218). Neki su istraživači sugerirali da vodu treba svakodnevno mijenjati kako bi se ubrzala razgradnja (191, 219).

Ipak, nije nerazumno uzeti u obzir in vivo opažanje degradacije kolagena unutar hibridnih slojeva već 6 mjeseci nakon spajanja (220).

5.3. Vezne čvrstoće različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava

Između svih različitih eksperimentalnih skupina u kojima su caklinsko-dentinski adhezijski sustavi nanjeni i polimerizirani istom metodom (konvencionalnom ili „co-curing“), izuzevši Adper Single Bond 2 i G-Premio Bond konvencionalno, uočena je statistički značajna razlika čime se odbacuje nulta hipoteza.

U eksperimentalnim skupinama caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava Clearfil SE Bond 2 uočene su više prosječne vrijednosti vezne čvrstoće u odnosu na preostala dva materijala. Nadalje, Adper Single Bond 2 pokazivao je manje vrijednosti prosječne vezne čvrstoće u odnosu na preostale materijale.

Unatoč različitim strategijama adhezije, broju kliničkih koraka i raznolikosti komercijalnih proizvoda dostupnih na tržištu, svi caklinsko-dentinski adhezijski sustavi sadrže slične komponente. Glavne komponente caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava su monomeri s hidrofilnim i hidrofobnim skupinama. Prve skupine povećavaju sposobnost vlaženja tvrdih zubnih tkiva, dok druge omogućuju interakciju i kopolimerizaciju s restaurativnim materijalom. Kemijski sastav caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava također uključuje inicijatore, inhibitore ili stabilizatore, otapala i, u nekim slučajevima, anorganska punila (6). Omjer sastojaka uključenih u različite sustave adheziva glavni je aspekt koji je odgovoran za njihove razlike, iako proizvođači obično ne žele otkriti točan sastav adhezijskih sustava na tržištu, osobito ako sadrže patentirane spojeve (175).

Postoje mnogi drugi važni suptilni čimbenici kao što su pH, kemijski sastav inicijatora te specifične vrste i omjeri monomera koji će određenim proizvodima dati prednost u odnosu na druge (28). Zabilježeno je da hidrofobnost, sposobnost vlaženja i vrsta otapala adhezijskih sustava mogu utjecati na njihovu sposobnost povezivanja s različitim dubinama dentina (221).

Zbog varijacija u protokolima i različitim formulacijama temeljnih premaza i adheziva, očekuje se da će neki jednostavno djelovati bolji od drugih. I to je ono što je uočeno u ovoj studiji kao i u drugim (31, 49, 222).

U studiji su korištena 3 različita komercijalno dostupna caklinsko-dentinska adhezijska sustava. G-Premio Bond, Clearfil SE Bond 2 i Adper Single Bond 2, koji su procijenjivani u ovoj studiji razlikuju se po generaciji, broju kliničkih koraka, otapalima, pH i djelomično po sastavu monomera.

G-Premio Bond, univerzalni caklinsko-dentinski adhezijski sustav, predstavnik je osme generacije. U ovom istraživanju bio je apliciran kao samojetakajući adhezijski sustav. Jedan od razloga bio je zato što se u modernoj stomatologiji nastoji pojednostaviti postupak adhezije smanjenjem koraka primjene, skraćivanjem kliničkog vremena primjene i time smanjiti osjetljivost tehnike (4). Također, studije koje su koristile umjetno starenje za ispitivanje trajnosti veze dentina i univerzalnih adhezijskih sustava zaključile su da je samojetakajuća strategija rezultirala stabilnijim dugoročnim karakteristikama veze (223-226). Kod sustava *G-Premio Bond* nije primijećena značajna razlika u veznoj čvrstoći između njegove primjene u samojetakajućem odnosno jetkajuće-ispirućem načinu. Razlog može biti visoka kiselost ovog caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava, a time i jaka demineralizacija, koja minimizira razliku u učinkovitosti između prethodnog jetkanja ili preskakanja postupka jetkanja ortofosfornom kiselinom (227). Nadalje, iako svestranost u dizajnu univerzalnog caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava kliničarima pruža slobodu izbora, neka istraživanja navode da se uporabom u jetkajuće-ispirućem načinu na dentinu poništava svrha upotrebe funkcionalnih smolastih monomera koji imaju potencijal da se kemijski veže za apatit (48).

Clearfil SE Bond 2, predstavnik je dvokomponentnih samojetakajućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava. Njegov prethodnik *Clearfil SE Bond 2* smatra se zlatnim standardnom šeste generacije (228).

Adper Single Bond 2 je pojednostavljeni, dvokomponentni jetkajuće-ispirući caklinsko-dentinski adhezijski sustav, odnosno predstavnik pete generacije (217).

Strategija jetkanja i ispiranja je jako osjetljiva tehnika (9, 15). Osjetljivost je uglavnom povezana s preliminarnom upotrebom fosforne kiseline koja povećava vjerojatnost kliničkih pogrešaka zbog potrebe ispiranja i odgovarajućeg upravljanja vlagom dentina (56). Nakon jetkanja ortofosfornom kiselinom, dolazi do otapanja minerala hidroksiapatita i izlaganja površinske kolagene mreže (7).

Prva greška do koje može doći je pretjerana demineralizacija, odnosno nemogućnost prodiranja smolastog monomera u sav demineralizirani dio pri čemu nastaje hibridoidni sloj. Nadalje, postoji antagonistička uloga vode u protokolu vezivanja, određena količina vode ključna je za sprječavanje kolapsa mreže kolagena, dok pretjerano mokra površina može negativno pridonijeti učinkovitom povezivanju s dentinom (229). U idealnom slučaju, organski temeljni premaz bi trebalo biti u stanju potpuno istisnuti zaostalu vodu i omogućiti adhezivnoj smoli potpunu infiltraciju i hibridizaciju kolagena nakon polimerizacija. Zamjena vode smolom

daleko je od idealne zbog prisutnosti zaostalog otapala i transudacije dentina tijekom koraka isparavanja otapala, te prije i poslije polimerizacije adhezivne smole (177). Ako je zaostala voda nepotpuno uklonjena iz otapala, dodana difuziranoj vodi iz dentina, nastaju kanali ispunjeni vodom ili vodena stabla (230). Osim toga, voda smanjuje stupanj pretvorbe caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava, što rezultira polimerizacijom polimera ispod optimalne zbog zaostale vode unutar hibridnog sloja i sloja adhezijskog sustava. Ova voda također rezultira lošijim mehaničkim svojstvima polimera i, posljedično, nižom veznom čvrstoćom (229).

Još jedna potencijalna greška koja može dovesti do nižih vrijednosti vezne čvrstoće Adper Single Bond 2 u usporedbi sa samojetkajućim adhezivima je prejako sušenje dentina. Uobičajena pogreška tijekom primjene 5. generacije adhezijskih sustava, koja dovodi do kolapsa kolagenih fibrila tijekom sušenja dentina, može spriječiti odgovarajuće prodiranje monomera smole i posljedično smanjiti veznu čvrstoću (7, 231). U odnosu na način primjene, sustavi samojetkajući caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava smanjuju mogućnost jatrogenski inducirane pogrešne manipulacije tijekom kiselinskog kondicioniranja, ispiranja i sušenja, što se može dogoditi kada se koriste jetkajuće-ispirući sustavi (4). Suprotno pristupu jetkanja i ispiranja, samojetkajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi ne uklanjaju zaostatni sloj, već ga čine propusnim za monomere i uklapljaju ga u hibridni sloj. Iako, važno je napomenuti da potpuna i temeljita infiltracija smolom nije uočena niti za neke kisele samojetkajuće adhezijske sustave, kao što bi u ovom istraživanju bio G-Premio Bond (4, 31, 232). Samom razlikom u načinu primjene uz mogućnost pogreške u tehnici nanošenja Adper Single Bond 2, mogu se opravdati niže vrijednosti prosječne vezne čvrstoće u odnosu na Clearfil SE Bond 2.

Clearfil SE Bond 2, s $\text{pH} \approx 2$, pripada blagim samojetkajućim caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavima, dok je G-Premio Bond s $\text{pH} 1,5$ kategoriziran je kao umjereni (48). Kod svjetlosno polimerizirajućih materijala na bazi smole, postoji zabrinutost da bi niži pH mogao ometati reakciju aktivacije između tercijarnog amina i kamforkinona, što dovodi do nižeg stupnja pretvorbe. Niži stupanj konverzije može oslabiti mehanička svojstva sloja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i time negativno utjecati na trajnost spoja (233). Također, smatra se da blagi sustavi za samojetkanje mogu uspostaviti bolju kemijsku vezu između specifičnih karboksilnih ili fosfatnih skupina funkcionalnih monomera smole (osobito 10-MDP) i kalcija u zaostalim kristalima hidroksiapatita koji se nalaze oko kolagenih fibrila (11). Čini se da je ova kemijska veza važna za stabiliziranje adhezivne površine na dentinu tijekom vremena (31). Nadalje, sadržaj vode u caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavima

snažno je povezan s njihovim pH jer je bitno ionizirati kisele funkcionalne monomere i omogućiti samojetkanje (28). Agresivniji samojetkajući adhezijski sustavi, sadrže značajne količine visokokiselih monomera smole, vjerojatno će sadržavati veću količinu vode (233).

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi sastoje se od sličnih monomera koji se koriste u stomatološkim kompozitnim materijalima, jamčeći čvrsto spajanje između adhezivnog sloja i smolastog kompozita. Uz Bis-GMA, 10-MDP je još jedan monomer široko korišten (6). Unatoč činjenici da je Clearfil SE Bond 2 imao u sastavu HEMA i Bis-Gma kao Adper Single Bond 2, odnosno da je sličnost s G-Premio Bondom temeljio na monomeru 10-MDP, uključivanje različitih omjera, ko-monomera, katalizatora i otapala vjerojatno je dovelo do velikih varijacija u svojstvima adhezijskih sustava, što je utjecalo na njihovu reaktivnost s dentinom i posljedično njihovu veznu čvrstoću (175, 233). Kao što je već ranije spominjano, MDP omogućuje stvaranje kemijskih veza s hidroksiapatitom u dentinu (53). Preostali hidroksiapatit koji ostaje oko kolagenih fibrila nakon demineralizacije služi kao receptor za kemijsku interakciju s MDP-om i naknadno pridonosi učinkovitosti adhezivnog sustava stvaranje kemijske soli (234). Postoje studije koje to potvrđuju kako *in vitro* (10, 235) tako i *in vivo* (37, 236).

Kao rezultat toga, više vrijednosti vezne čvrstoće u odnosu na Adper Single Bond 2 mogu se pripisati 10-MDP-u u sastavu preostala dva više rangirana adhezijska sustava, odnosno mikromehaničkom i kemijskom vezivanju (236). Ipak, bez obzira na MDP, adhezijski sustavi koji ga sadrže različito se ponašaju. Zabilježeno je da čistoća MDP-a i njegova koncentracija u adhezijskom sustavu utječu na potencijal kemijskog vezivanja (52). G-Premio bond je jednokomponentni caklinsko-dentinski adhezijski sustav, a to vjerojatno dovodi do niže koncentracije 10-MDP-a nego što je to slučaj kod Clearfil SE Bond 2 budući da je sastojak i temeljnog i završnog premaza (53). Prema *konceptu adhezije-dekalifikacije* predloženom za samojetkajuće adhezijske sustave, agresivna demineralizacija tvrdih tkiva jakim kiselinama rezultirat će otapanjem kristalita apatita (40, 41). Ovo ukida potencijalnu mogućnost uspostavljanja kemijske veze između funkcionalnih monomera smole i kristala hidroksiapatita, kao i potencijal za stvaranje nano-slojeva kalcijevih taloga s monomerima fosfatne smole (53). Otopljeni hidroksiapatit trebao bi se ponašati kao pufer, smanjujući smetnje polimerizaciji uzrokovane visoko kiselim pH (237). Međutim, kiselost samojetkajućih adhezijskih sustava vjerojatno neće biti potpuno puferirana od demineraliziranog hidroksiapatita, što će rezultirati kontinuiranim jetkanjem (232) i polimerizacijom ispod

optimalne (174).

Vodeći se time, i tvrdnjom niskog pH G-Premio Bonda, možemo pretpostaviti da Clearfil SE Bond 2 može stvoriti više kemijskih veza.

Cevik i suradnici izvijestili su da samojetkajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi koji sadrže MDP i 4-MET pokazuju bolju veznu čvrstoću s dentinom u usporedbi s drugim sastavima (238). Također, nalaz studije iz 2022. bio je u skladu s dobivenim rezultatima (239). Rezultat njihove studije nije bio u skladu s provedenim ispitivanjima iz ovog doktorata jer G-Premio Bond sadrži gore navedene monomere te ne pokazuje više vrijednosti vezne čvrstoće u usporedbi s druge dvije skupine. Međutim, u studiji koju su proveli Fabiao i suradnici, G-Premio Bond pokazao je nižu veznu čvrstoću s dentinom u usporedbi sa samojetkajućim adhezijskim sustavima (240). Razlike između rezultata ovih studija mogu se povezati s nekoliko čimbenika kao što su metodologija provođenja istraživanja i metode procjene.

Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi Adper Single Bond 2 i Clearfil SE Bond 2 sadrže monomer HEMA koja je odsutna u G-Premio Bondu. Bis-GMA je najčešći monomer koji se koristi kao spojna komponenta dentalnih adhezijskih sustava i pokazalo se da djeluje kao izvrsno sredstvo za vezivanje kada se nanese na caklinu. Međutim, budući da je supstrat dentina intrinzično hidrofilan vrlo hidrofobni monomeri poput bis-GMA ne mogu se dobro infiltrirati nakon demineralizacije (6). Iz tog razloga, hidrofilniji monomeri se obično koriste kao temeljni premazi u caklinsko-dentinskim adhezijskim sustavima kako bi se olakšala topljivost Bis-GMA i osigurala bolja difuzija smole u strukturu dentina (6, 216). Često korišteni je HEMA, monomer niske molekularne težine, izuzetno topiv u vodi, etanolu i acetonu, pa se stoga lako ugrađuje u formulacije adhezijskih sustava (28). Hidrofilnost HEMA-e čini je izvrsnim monomerom za promicanje adhezije te se pokazalo da poboljšava trenutnu veznu čvrstoću adhezivnih sustava pojačavanjem difuzije monomera u dentin i olakšavanjem stvaranja hibridnog sloja. HEMA se često dodaje adhezivima, ne samo kako bi se osiguralo dobro vlaženje, već i zbog svoje prirode slične otapalu. To poboljšava stabilnost i pomaže zadržati hidrofobne i hidrofilne monomere u otopini minimizirajući odvajanje faza u prisutnosti vode. Caklinsko dentinski adhezijski sustavi bez HEMA mogu imati problema s odvajanjem faza (6). Dok HEMA ima mnogo pozitivnih atributa, postoji i loša strana (28). Visoka hidrofilnost ovog monomera privlači vodu, potiče apsorpciju vode i, prema tome, hidrolizu u adhezivnoj površini (6, 186, 241). Visoke količine HEMA mogu smanjiti mehanička svojstva dobivenog polimera. Nepolimerizirani monomer

HEMA također ima potencijal za smanjenje tlaka pare vode i može otežati isparavanje tijekom sušenja na zraku. Dok je koncentracija HEMA koja se koristi u adhezijskim sustavima razlikuje od proizvođača do proizvođača, cilj bi trebao biti optimizirati koncentraciju HEMA kako bi se iskoristile prednosti ovog monomera dok se istovremeno minimiziraju njegova nepoželjna svojstva (28). U nekim istraživanjima se navodi da HEMA pomaže i 10-MDP monomerima da uđu u demineralizirani dentin (242).

U novijem istraživanju, adhezijski sustav koji sadrži HEMA i 10-MDP monomere pokazao je najviše vrijednosti vezne čvrstoće (243). Iako je formulacija Clearfil SE Bond 2 sadržavala ovaj monomer, 10-MDP prisutan u sastavu vjerojatno je pogodio mehaničkim svojstvima ove skupine, pokazujući statističku razliku u usporedbi s Adper Single Bond 2, čija je formulacija sadržavala samo monomer HEMA.

Adper Single Bond 2, sadrži kopolimer polialkenske kiseline koji je odgovoran za bolju stabilnost vlage. Međutim, postoje istraživanja koja objavljuju da ovaj monomer nema dobru topljivost u otopini adhezijskog sustava i zbog toga rezultira odvojenim globulama unutar polimera koje sprječavaju približavanje monomera tijekom polimerizacije i uzrokuju sorpciju vode (203, 244).

Otapala igraju vitalnu ulogu u osiguravanju sposobnosti monomera da pravilno međusobno difundiraju u vodom bogatom organskom sadržaju dentina (245). Nakon nanošenja, bilo koje otapalo mora biti dovoljno osušeno na zraku kako bi se istisnulo iz smjese adhezijskog sustava (176). Preostalo otapalo koje nije ispravno ispareno prije polimerizacije ostat će integrirano unutar hibridnog sloja (245). Kako otapala koja se koriste u adhezivnoj stomatologiji nisu molekule koje se mogu polimerizirati i ne mogu formirati mreže s adhezivnim monomerima, mogu ometati polimerizaciju adheziva i djelovati kao sredstva za plastificiranje i stvarati lokalizirana područja smanjenog stupnja konverzije, slabeći strukturu polimera i smanjujući fizikalna svojstva adhezivnih smola (176, 203). Stoga je isparavanje otapala obavezno prije polimerizacije i treba ga temeljito izvesti kako bi se omogućilo monomerima da ostanu dovoljno blizu da učinkovito reagiraju i kako bi se spriječilo omekšavanje konačnog polimera zaostalim otapalom (176). Kako otapalo isparava, koncentracija nehlapljivih monomera se povećava, što zauzvrat smanjuje tlak pare preostalog otapala, čineći nemogućim isparavanje cijelog otapala u klinički relevantnim uvjetima. Iako je potpuno uklanjanje otapala nemoguće, isparavanje treba maksimalno povećati, a sloj caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava mora se temeljito i opetovano sušiti na zraku kako bi se osiguralo odgovarajuće isparavanje otapala.

Neka istraživanja navode da proizvođači preporučuju vrijeme sušenja na zraku od 5 do 10 s, ne zato što osigurava najoptimalnije isparavanje, već zato što žele ponuditi proizvode prilagođene korisniku koji uzimaju u obzir vrijeme (177).

Svaki od ispitivanih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava koristio je drugačiju kombinaciju otapala. G-Premio Bond sadrži vodu i aceton, Adper Single Bond 2 vodu i etanol, dok Clearfil SE Bond 2 sadrži samo vodu.

Samojetkajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi nužno sadrže vodu kako bi se omogućila ionizacija kiselih monomera, dok im se otapala, poput etanola ili acetona, dodaju kao suotapala kako bi se ubrzala eliminacija vode. Za razliku od jetkajuće-ispirućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava obvezna prisutnost vode u njihovom sastavu čini samojetkajuće adhezijske sustave manje osjetljivima na varijacije u stupnju vlažnosti podloge (14). Nadalje, sustavi koji kombiniraju temeljni premaz i vezivne smole u istoj smjesi sadrže visoke postotke (do 50 %) otapala (6). Iz prethodno navedenog proizlazi pretpostavka je da G-Premio Bond sadržava više vode za disocijaciju kiselih funkcionalnih monomera nego Clearfil SE Bond 2 (28). G-Premio Bond mora biti dovoljno hidrofilan kako bi se pravilno vezao s „mokrim“ dentinom, ali u isto vrijeme, postati što je moguće hidrofobniji nakon polimerizacije kako bi se spriječila sorpcija vode i hidroliza tijekom vremena. Međutim, G-Premio Bond sadrži vrlo hlapljivi aceton (28, 246). Aceton ima takozvani učinak „tjeranja vode“, stoga se može brzo infiltrirati u izložene dentinske tubule. Međutim, njegov tlak pare puno je viši od tlaka drugih otapala poput etanola ili vode, pa se adhezijski sustav možda neće dovoljno infiltrirati u nekim situacijama (6). Unutar kraćeg vremena primjene (10 s), aceton brzo isparava ostavljajući za sobom vodu. Previše preostale vode može pridonijeti nepotpunoj polimerizaciji što rezultira slabijim adhezivnim spojem (28, 246).

Do određenog stupnja otapala mogu pospješiti stupanj umreživanja, ali pri višim koncentracijama stupanj konverzije je smanjen zbog povećanja udaljenosti između radikala tijekom reakcije polimerizacije (177). U prethodnim studijama, niža mehanička svojstva adhezivnih polimera povezivana su s višim sadržajem otapala (247, 248). Kada se samojetkajući adhezijski sustavi u jednom koraku nanose na dentin, sušenjem na zraku otapalo možda neće moći ukloniti svu vodu i otapalo, što ugrožava polimerizaciju monomera i čvrstoću veze (249). Poznato je da je etanol, koji Adper Single Bond 2 sadrži u sastavu, manje isparljiv od acetona. Adhezijski sustavi na bazi etanola imaju veću viskoznost od adhezijskih sustava na bazi acetona (242).

Kao i kompozitni materijali, caklinsko-dentinski adhezijski sustavi također dosežu svoja konačna svojstva kroz polimerizacijski proces, karakteriziran pretvorbom dvostrukih veza ugljik-ugljik monomera u jednostruke veze ugljik-ugljik povezujući jedan monomer s drugim, tvoreći dugi lanac i međulančane poprečne veze, koji pretvaraju početne monomere u čvrst i krut polimer (176). U trenutnom istraživanju superiornije vrijednosti vezne čvrstoće Clearfil SE Bond 2 također mogu se pripisati njegovom novom fotoinicijatoru koji poboljšava njegov stupanj konverzije, što dovodi do poboljšanih mehaničkih svojstava i veće vezne čvrstoće (250). Clearfil SE Bond 2, kao i njegov prethodnik Clearfil SE Bond u sastavu sadrže kamforkinon (CQ), koji je najčešće i najuspješnije korišten fotoinicijator u smolama za restauraciju zuba, no u Clearfil SE Bond 2 dodan je i novorazvijeni fotoinicijator (79). Ovaj mehanizam stvara mnoge radikale i nudi visoku konverziju monomera. Integrirani katalizator pokazuje visoki stupanj polimerizacije kada se aktivira LED svjetlom, čime se osigurava viša vezna čvrstoća od originalnog Clearfil SE Bonda. Prethodne studije također su izvijestile o visokom i stabilnoj učinku vezivanja Clearfil SE Bond 2 s različitim dentinskim supstratima (246, 250, 251). CQ, najčešći fotoinicijator u adhezijskim sustavima, ima hidrofobnu prirodu i možda neće osigurati optimalnu konverziju hidrofilnih monomera (215). Također, neovisno o vrsti caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i broju koraka potrebnih za njegovu primjenu, suboptimalna polimerizacija praćena propusnošću za kretanje vode, problem je koji potencijalno utječe na sve vrste adhezijskih sustava iako je izraženiji u pojednostavljenim sustavima (npr. dvokomponentni sustavi jetkanja i ispiranja kao što je Adper Single Bond 2, jednokomponentni sustavi samojetkanja kao što je G-Premio Bond) zbog uključivanja većih količina hidrofilnih monomera (173, 174). Caklinsko-dentinske adhezijske sustave za jetkanje i ispiranje u dva koraka karakteriziraju polimerizacija ispod optimalne razine i povećana propusnost, što dovodi do sorpcije vode, smanjenih mehaničkih svojstava i povećanog nano- propuštanja (26, 27).

Postoji još jedan faktor koji može djelovati na veznu čvrstoću te u istraživanjima ne dolazi često u obzir, međutim, skladištenje vezivnog sredstva i njegov vijek trajanja smatraju se ključnim komponentama u fenomenu ekstraoralne degradacije adhezivnih sustava. Treba imati na umu da problemi vezani uz očuvanje adhezijskog sustava mogu ugroziti učinkovitost i stabilnost prijanjanja na zubnu podlogu (252). Caklinsko-dentinski adhezijski sustavi trebali bi biti otporni na degradacije izazvane vlagom, svjetlosti, kisikom i toplinom. Međutim, prijevoz, otprema i uvjeti skladištenja adhezijskih sustava prije kliničke primjene nisu uvijek optimalni (253). Iako ova klinička stvarnost može snažno utjecati na konačnu kvalitetu materijala, rijetko je proučavana u literaturi o stomatološkom biomaterijalu. Stoga je od kliničke važnosti procijeniti,

putem pregleda literature, učinak roka trajanja i uvjeta skladištenja na učinkovitost vezivanja adhezijskih sustava, prvenstveno univerzalnih (175, 252, 254).

U studiji Tsujimoto i suradnika, G-Premio Bond je rezultirao nižom veznom čvrstoćom od Clearfil SE Bond 2 na trajnim zubima (255). Prethodne in vitro studije su izvijestile da samojetakajući caklinsko-dentinski adhezijski sustavi u dva koraka pokazuju višu veznu čvrstoću nego samojetakajući adhezijski sustavi u jednom koraku. Samojetakajući adhezijski sustavi u dva koraka uključuju nanošenje dodatnog sloja hidrofozne smole bez otapala i stvaraju jače adhezijske slojeve od jednostupanjskih samojetakajućih adhezijskih sustava koja sadrže hidrofilne monomere, vodu i hlapljiva otapala (256-258). Mogući razlog zašto caklinsko-dentinski adhezijski sustavi četvrte i šeste generacije imaju veću izdržljivost od jednokomponentnih adhezijskih sustava je to što dobivaju bolju infiltraciju i vlaženje na izložene kolagene fibrile odvojenosti hidrofilnog temeljnog premaza od hidrofoznog adheziva (211). Također konvencionalni sustavi s dvije komponentne oslanjaju se na temeljni premaz niske viskoznosti. Visoka viskoznost adheziva s visokim sadržajem punila smanjuje prodiranje adheziva u dentinske tubule i hibridni sloj i smanjuje mikromehaničku retenciju i veznu čvrstoću (175).

Neke studije su pokazale da je vezna čvrstoća samojetakajućih i jetkajuće-ispirućih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava slična i da može pružiti pouzdanu vezu posebno u dentinu gdje je postizanje prihvatljive vezne čvrstoće veći izazov (259-261). Objavljene kratkoročne (262, 263) i dugoročne laboratorijske (186, 264) i kliničke (9, 265) studije pokazale su da je vezna čvrstoća dvokomponentnih samojetakajućih i trokomponentnih jetkajuće-ispirućih adhezijskih sustava bolja nego kod pojednostavljenih sustava. U literaturi se navodi da su trokomponentni jetkajuće-ispirućih caklinsko-dentinski adhezijski sustavi još uvijek zlatni standard u trajnosti i da svaka vrsta pojednostavljenja, kao što su jednokomponentni adhezijski sustavi, rezultira gubitkom učinkovitosti i trajnosti. De Munck i suradnici izjavili su da se samo dvokomponentni samojetakajući adhezijski sustavi približavaju zlatnom standardu i imaju neke dodatne kliničke prednosti (17). Usprkos pojednostavljenu tehnike primjene, peta generacija je tehnički osjetljivija od njihovih prethodnika (266). Ovaj fenomen može biti povezan s većim omjerom otapala prema monomeru, što može biti odgovorno za stvaranje neravnomjernog hibridnog sloja (166). Također, hidrofilni monomeri pokazali su niži stupanj konverzije zbog fenomena odvajanja adhezivne faze (267) i nekompatibilnosti između hidrofilnih monomera i hidrofoznih fotoinicijatora (268).

Velike varijacije u metodama koje se koriste za određivanje vezne čvrstoće i nedostatak normiziranih laboratorijskih ispitnih postupaka pridonijeli su nejasnoćama u tumačenju podataka. Što se tiče usporedivosti različitih ispitnih metoda, Scherrer i suradnici objavili su pregledni rad o korelaciji između različitih metoda ispitivanja smične makro i mikro te rastezne makro i mikro vezne čvrstoće. Pregled je otkrio da je velika varijabilnost za isti sustav caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava procijenjen istom metodom bila prisutna ne samo na različitim institutima za ispitivanje, već i na istom institutu za ispitivanje. Varijabilnost je bila slična za svaku ispitnu metodu (269).

Rezultate između različitih studija teško je uspoređivati, budući da postoje brojni čimbenici koji utječu na mjerenje vezne čvrstoće. Globalizirajući možemo ih podijeliti u faktore koji su povezani sa supstratom, uzorkom i mehanizmom testa (134).

U faktore koji su povezani sa supstratom ubrajamo je li je podloga ljudskog zuba ili goveđeg, je li se koristio intaktan zub ili kariozni zub ili pak koja je dubina dentina korištena za podlogu. Mnogi su istraživači koristili goveđe zube kao zamjenu za ljudske zube zbog poteškoća u prikupljanju netaknutih izvađenih ljudskih zuba za laboratorijske studije. Međutim, goveđi koronalni dentin ima veće dentinske tubule nego ljudski dentin. Morfologija veze slična ljudskom dentinu postiže se samo kada se koriste površinski slojevi dentina. Dentin goveđeg korijena i dentin bliže pulpi daju izrazito različite rezultate; dakle, korištenje ljudskih zuba poželjno je za dobivanje valjanih i pouzdanih rezultata (270, 271). Ljudski treći kutnjaci često se uzimaju za testiranje veze; no mnogo su propusniji i vlažniji od izniklih zubi. Osim toga, većina spajanja dentina se radi na prethodno saniranim zubima, karijesnim zubima ili abradiranim lezijama koje sadrže sklerotični dentin. Sklerotizirani dentin je manje podložan jetkanju jer sadrži tubule koji su općenito okludirani mineralnim kristalima (138). Stoga se vjeruje da je vezna čvrstoća s takvim dentinom niža od one neizniklih trećih kutnjaka. Također, prema ISO 11405:2003, idealno je da se vezna čvrstoća odmah izmjeri nakon ekstrakcije, ali to općenito nije izvedivo. Zube treba ispitivati najviše 6 mjeseci nakon ekstrakcije, budući da zubi koji su ekstrahirani dulje od 6 mjeseci mogu pokazivati degenerativne promjene u dentinskom proteinu (143).

Što se tiče čimbenika povezanih s uzorkom, što je veličina uzorka manja to su zabilježene više vrijednosti vezne čvrstoće (272), što bi značilo da se ne može uspoređivati primjerice mikro i makro smično testiranje. Nadalje, Burke i suradnici, pregledali su metode korištene u testiranju vezne čvrstoće u 102 objavljenih istraživanja i otkrili da 82 % radova ne pruža informacije o tome jesu li uzorci bili podvrgnuti toplinskom ciklusu (139). Preporuča se izvođenje

termocikliranja na frekvenciji od 500 ciklusa prema ISO/TS 11405 (2003.) specifikaciji za pouzdane rezultate (143). Ako premašuje ovu učestalost, studije su pokazale sniženje vezne čvrstoće (273, 274). Mehanička svojstva kompozita mogu utjecati na rezultate ispitivanja vezne čvrstoće te je otkriveno da uporaba čvršćih kompozita može značajno povisiti vrijednosti vezne čvrstoće (275). Također, vještina operatera u rukovanju materijalom i korištenju ispitne opreme igra važnu ulogu u određivanju i ishodu ispitivanja vezne čvrstoće (276). Što se tiče faktora povezanih s mehanizmom testiranja, konfiguracija uređaja za opterećenje utječe na raspodjelu naprezanja na spojenoj površini, utječući na čvrstoću veze. Što je veća koncentracija naprezanja u području primjene opterećenja, to je niža vezna čvrstoća. Studije su zaključile da upotreba dlijetla s oštrim rubom noža rezultira nižim vrijednostima vezne čvrstoće nego kod žičane petlje, pri čemu je opterećenje raspoređeno na veću površinu (277). Osim toga, važno je spomenuti da položaj i konfiguracija uređaja za opterećenje uvelike utječu na raspodjelu naprezanja na spojenoj površini, te kao rezultat mogu uzrokovati varijacije u rezultatima. Sila koja uzrokuje odvajanje uzorka raste s povećanjem udaljenosti uređaja za opterećenje od međupovršine, zbog momenta savijanja cilindričnog uzorka. Stoga, kako bi se izbjegle varijacije u rezultatima i zadržala dosljednost, potrebno je držati točan položaj uređaja za punjenje tijekom testiranja. Međutim, rezultati smične vezne čvrstoće dobiveni za određeni materijal iz različitih studija možda neće biti povezani zbog varijacija u veznom supstratu, pripremi uzorka, uvjetima skladištenja i metodi punjenja (278).

Zaključno, važno je napomenuti da vrijednost vezne čvrstoće ne može smatrati materijalnim svojstvom. Zabilježeni podaci uvelike ovise o eksperimentalnim čimbenicima, stoga se apsolutne vrijednosti ispitivanja ne mogu koristiti za izvođenje zaključaka ili za usporedbu s podacima prikupljenim u drugim studijama. Samo relativni rezultati studija, u smislu „A je bolje od B“, valjana su osnova za daljnje tumačenje rezultata (17). U svakoj studiji, bilo da je in vitro ili in vivo, uvijek će ih biti zbunjujući čimbenici, kao što su starost testnog zuba, mediji za pohranu i trajanje, kulturološki i okolišni čimbenici osobe od koje je zub dobiven i postupci obrade uzorka. Ta je pitanja teško, ako ne i nemoguće, statistički objasniti.

5.4. Utjecaj različitih presjeka dentina i lokacije zubi na veznu čvrstoću

Rezultati ovog istraživanja otkrili su da okluzalni dentinski presjeci pokazuje vrijednosti vezne čvrstoće koje su bile statistički veće i različite od vrijednosti dobivenih u radikularnim dijelovima dentina. Iz toga proizlazi da dubina dentina utječe na veznu čvrstoću te je nulta hipoteza odbačena.

Vjeruje se da je odgovarajuća formacija hibridnog sloja neophodna za stvaranje čvrste i trajne veze između smole i dentina. Dobro je poznato da gustoća dentinskih tubulusa varira s dubinom dentina, a kao i da je sadržaj vode u dentinu najmanji u površinskom dentinu, a najveći u dubokom dentinu (279).

Dentin ima tubularnu strukturu u radijalnom rasporedu, gdje tubulusi idu od pulpe do caklinsko-dentinskog spojišta okruženi intertubularnim dentinom. Blizu pulpe, broj tubulusa je 45 000-65 000/mm² i doseže 22 % površine dentina, dok bliže caklini iznosi 15 000-20 000/mm² što predstavlja 1 % površine dentina. Budući da su dentinski tubulusi ispunjeni dentinskom tekućinom, koja se sastoji od 95 % vode, ta su područja također približno jednaka tubularnom sadržaju vode u tim područjima. Odnosno, sadržaj vode u dentinu u blizini caklinsko-dentinske granice je oko 1 % volumena, dok je udio vode u dentinu u blizini pulpe oko 22 %. Promjer tubulusa u blizini pulpe je veći (3-4 µm) i manji u blizini caklinsko-dentinskog spojišta (1,7 µm).

Količina hipermineraliziranog peritubularnog dentina povećava se približno istom brzinom kao što se količina intertubularnog dentina smanjuje. Količina kolagena po jedinici volumena dentina smanjuje se od površinskog prema dubokom dentinu (280). Intertubularni dentin igra važnu ulogu tijekom stvaranja hibridnog sloja u površinskom dentinu. Zbog činjenice da površinski dentin ima manje dentinskih tubulusa i sastoji se pretežno od intertubularnog dentina, mogućnost prodiranja smole u intertubularni dentin odgovorna je za više vrijednosti vezne čvrstoće (279). Teoretski, vezna čvrstoća sredstava za spajanje dentina na bilo kojoj dubini ovisi o površini koju zauzimaju smolaste produžeci, površini intertubularnog dentina koji je infiltriran smolom i površini površinske adhezije. Također, postoji razlika u vlažnosti koja može utjecati na mehanička svojstva dentina (281). Regionalne razlike u intertubularnom području i orijentaciji tubula mogu utjecati na učinkovitost dentinskih adheziva (280). Sastav dentina može varirati ovisno o područja zuba, ovisno o njegovoj blizini pulpnog tkiva, kao i o tome je li matrica demineralizirana ili zahvaćena karijesom (281).

Tagami i suradnici (282) te Suzuki i Finger (283) izvijestili su da je vezna čvrstoća s dubokim dentinom bila znatno niža od površinskog dentina, što je slično rezultatima ove studije. Tagami i suradnici to pripisuju zbog razlike u strukturi i kemijskom sastavu ili regionalnim razlikama u vlažnosti (propusnost dentina) (282). Propusnost veznih supstrata za monomere i difuzibilnost monomera u supstrat ključni su čimbenici za hibridizaciju smola u zubnim supstratima. Propusnost se povećava od površinskog prema dubokom dentinu.

Suzuki i Finger proučavali su učinkovitost vezanja caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava na dentina pozivajući se na zapažanja Caustona i suradnika da je vezna čvrstoća s dubokim dentinom bila znatno niža od one s površinskim dentinom. Ova studija je potvrdila zapažanje Caustona i suradnici da učinkovitost caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava ovisi o površini dentina od površinskog do dubokog dentina u testiranom zubu (283).

Kumari i suradnici koristili su caklinsko dentinski adhezijski sustav pete i sedme generacije kako bi ispitali učinak dubine dentina na veznu čvrstoću i izvijestili o sličnim rezultatima; oba adhezijska sredstva pokazala su višu veznu čvrstoću s površinskim dentinom zbog veće vrijednosti peritubularnog dentina u površinskom dentinu koji ima važnu ulogu u formiranju hibridnog sloja (284).

Pegado i suradnici, iako su testirali rasteznu veznu čvrstoću, usporedili su učinak različitih strategija vezivanja na adheziju na duboki i površinski dentin i zaključili da je vezna čvrstoća dobivena u površinskom dentinu značajno viša od one u dubokom dentinu za sve testirane adhezive zbog visokog sadržaja vode te niskog sadržaja intertubularnog dentina i kolagenih fibrila. Nadalje su zaključili da vezna čvrstoća caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava na bilo kojoj dubini ovisi o površini koju zauzimaju smolasti produžeci, površini intertubularnog dentina koji je infiltriran smolom i površini površinske adhezije (285).

Pashley i suradnici proučavali su učinak dubine dentina na veznu čvrstoću u in vivo studiji na životinjama s četiri caklinsko-dentinska adhezijska sustava i izvijestili o rezultatima sličnim prethodno navedenim nalazima (286).

U većini studija zabilježena je niža smična vezna čvrstoća s povećanom dubinom i propusnošću dentina (279, 282, 287). Prilikom testiranja rastezne vezne čvrstoće postoje istraživanja kod kojih su primjećene statistički značajne razlike u veznoj čvrstoći s obzirom na dubinu dentina (238, 284), kao i istraživanja kod kojih nisu primjećene razlike (288, 289).

U istraživanju koje je također koristilo Adper Single Bond 2 te Clearfil SE Bond vezna čvrstoća dobivena u površinskom dentinu bila je značajno viša nego u dubokom dentinu, za sve testirane caklinsko-dentinske adhezijske sustave (285). Također, postoje i istraživanja koja govore u prilog tome da kako su caklinsko-dentinski sustavi postajali sve hidrofilniji, osjetljivost vezne čvrstoće na dubinu dentina je smanjena (290).

U ovom istraživanju, u pripremi dentinskih uzoraka, napravljen je središnji rez krune zuba kako bi se dobila dva presjeka – okluzalni i radikularni, koji su se po dubini dentina razlikovali za debljinu dijamantne oštrice, tj. 0,2 mm. Rezultati ovog istraživanja su u određenoj mjeri usporedivi s onima iz istraživanja Par i suradnika iz 2018. godine budući da su se uzorci pripremali na isti način. U navedenom istraživanju nije bilo značajne statističke razlike u veznoj čvrstoći između okluzalnih i radikularnih dentinskih presjeka te je sugerirano da je varijabilnost koja proizlazi iz male razlike u dubini dentina bila zanemariva u usporedbi s drugim izvorima varijabilnosti (291).

Jedna od navedenih nultih hipoteza u ovom istraživanju bila je da ne postoji razlika u veznoj čvrstoći između maksilarnih i mandibularnih zubi. Budući da ne postoji statistički značajna razlika između dobivenih veznih čvrstoća, nultu hipotezu ne odbacujemo. Različite vrste zuba korištene su za proučavanje vezne čvrstoće, a rezultati smične vezne čvrstoće cakline značajno su varirali i s vrstom zuba i s adhezijskim sustavom (292, 293). U nekim studijama, postojale su značajne razlike između vrijednosti vezne čvrstoće zuba u gornjem i donjem luku, što se primarno ticalo vezne čvrstoće na caklini (292, 294). Iz tog proizlazi da za dobivanje pouzdanih rezultata u studijama vezne čvrstoće na caklini, treba koristiti istu vrstu zuba iz gornjeg ili donjeg luka.

5.5. Ispitivanje lomne površine

Pregledni članak koji je analizirao metodologije vezne čvrstoće i objedinio podatke iz 13 studija o smičnoj veznoj čvrstoći dentina raznih komercijalnih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i kompozita sažeo je omjere adhezivnih, mješovitih i kohezivnih fraktura kao 60 %, 20 %, odnosno 20 % (295).

U ovom istraživanju, odgovarajući omjeri vrste frakture bili su 86 % duž adhezivnog spoja, 14 % mješovite frakture i 0 % kohezivnih fraktura.

Definiranje kategorija za vrste fraktura je kompliciran zadatak i, u nekim slučajevima, granica između mješovitih i kohezivnih fraktura postaje samo subjektivna (295). Umjesto pokazatelja čvrste veze, kohezivne frakture objašnjavaju se mehanikom testa i krutošću uključenih materijala (296). Pri određivanju smične vezne čvrstoće, najviša sila djeluje duž spoja i, u praksi, opaža se reproducibilna adhezijska fraktura, s mnogo manje kohezivnih fraktura (138, 241).

Kada je kompozitni materijal koji je vezan na ravnu površinu dentina smično ili rastezno opterećen, raspodjela naprezanja duž spoja je izrazito nepravilna. Smična vezna čvrstoća može biti povezana s modulom elastičnosti caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava. Povećanje modula elastičnosti rezultirat će ravnomjernijom raspodjelom naprezanja preko vezanog područja i izbjeći koncentraciju naprezanja na mjestu primjene opterećenja. Osim toga, studije su otkrile pozitivnu korelaciju između smične vezne čvrstoće na dentinu i modula savijanja korištenog kompozita (2, 296). Zabilježeno je da modul elastičnosti restaurativnih materijala raste otprilike u skladu s povećanjem smične vezne čvrstoće. Tvrdi kompozitni materijal rezultirat će različitim raspodjelama naprezanja na sučelju i dovesti do prividno više vrijednosti vezne čvrstoće (2, 297).

SDR Plus Bulk Fill Flowable, materijal korišten u istraživanju je nisko-viskozna debeloslojna kompozitni materijal koja ima niži modul elastičnosti. U ovoj studiji korištena je primarno zbog povećane translucencije odnosno olakšanoga prodiranja svjetla u dublje slojeve što potencijalno dovodi do brže polimerizacije, a njegova manja polimerizacijska kontrakcija znači i niži polimerizacijski stres. Prema podacima iz literature, u odnosu na konvencionalne kompozite zbog manjeg modula elastičnosti može pokazivati niže vrijednosti vezne čvrstoće.

Kao što je zaključeno u preglednom radu Scherrera i suradnika, velika raspršenost podataka o veznoj čvrstoći dentina pronađena je u literaturi (269), a ukupna raspodjela naprezanja na

granici dentin-kompozitni materijal nije određena samo raspodjelom opterećenja, već i pripremom uzoraka, svojstvima materijala, fiksacijom i uvjetima opterećenja (278). Preporuka je da su usporedna ispitivanja vezne čvrstoće moguća samo na razini identičnih kombinacija caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava i kompozita, a svakako ne na razini samo caklinsko-dentinskih sustava (241).

Budući da se istraživanja vezne čvrstoće na dentinu, koja su pronađena u literaturi za materijale korištene u ovoj studiji, ne mogu povezati zbog varijacija u pripremi uzoraka, metodama testiranja i uvjetima skladištenja podaci se nisu mogli adekvatno usporediti. Unatoč tome, istraživanje se pridržavalo preporuke za normizaciju smične vezne čvrstoće kako bi se ubuduće istraživanja koja će biti rađena na isti način mogla usporediti (145).

Smično ispitivanje vezne čvrstoće dugo je bio kritiziran jer nije prikladan za predstavljanje takozvane „stvarne“ ili „prave“ vezne čvrstoće smicanjem na spojenoj površini. Vrh pukotine koji dovodi do konačnog loma mogao bi biti iniciran neželjenom visoko rasteznom komponentom naprezanja, a ne minimalnim potrebnim smičnim naprezanjem. Nažalost, opterećenje se troši na stvaranje kohezivnog loma unutar supstrata, umjesto opterećenja na smicanje na samoj površini adhezijskog sustava. Iako je smična vezna čvrstoća jedan od najčešće korištenih testova, brojne studije, posebice one s numeričkom analizom naprezanja, navode da testu nedostaje odgovarajuća normizacija i da su rezultati dobiveni testom vrlo varijabilni. Štoviše, uzorak naprezanja testa nije jednoličan i nažalost, u mnogim slučajevima, ne predstavlja pravi proces smicanja (298).

Kako bi se normizirao protokol ispitivanja smične vezne čvrstoće (295), izrađena je Ultradentova naprava za prihvat eng. *jig* (*Ultradent*, Salt Lake City, UT, USA). Ovaj specifični Ultradent-ova naprava za prihvat dolazi u dodir s većom površinom uzorka; omotavajući se oko kompozitnog materijala i okružujući polovicu uzorka. Tako uređaj raspoređuje naprezanje na veću površinu, odolijevajući višim razinama opterećenja. Na taj se način može preciznije procijeniti smična vezna čvrstoća (2). Kod drugih testova smične vezne čvrstoće, kao što je dlijeto s oštricom noža, maksimalno naprezanje tijekom primjene sile tupim rubovima noža na određenoj točki spoja može objasniti često uočene kohezivne frakture kompozitnog materijala blizu točke opterećenja (299). Također, mikrosmični uzorci pokazali su veći postotak adhezijskih fraktura u usporedbi s onima makro veličine, što je pomalo zbunjujuće, ali to se može pripisati manjem promjeru uzorka, što smanjuje mogućnost stvaranja složenog naprezanja, što dovodi do većeg broja adhezijskih fraktura, a ne miješanih (300).

Najčešće zanemarena smjernica u protokolu ispitivanja prema specifikaciji ISO/TS 11405 (2003.) je da je važno „ograničenje područja adhezije“ (143). U mnogo istraživanja, caklinsko-dentinski adhezijski sustav se nanosi na potpuno izloženu podlogu cakline/dentina, čime je područje spajanja ne samo znatno veće, već se i smično opterećenje primjenjuje na spoj caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitog materijala, a ne na spoj caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i cakline/dentina. Bez ograničavanja područja adhezije, testiranje smične vezne čvrstoće nije ravnomjerno raspoređeno i fokusirano je na mnogo većem području nego na koje je spojen kompozitni cilindar (2, 132, 138, 269, 299). Smatra se da je ograničenje površine adhezije najvažniji korak za kontrolu varijabilnosti u smičnim testovima vezne čvrstoće te su Shimaoka i suradnici predložili su da područje nanošenja caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava treba ograničiti kako bi se izjednačilo područje između adhezijskog sustava i smole i eliminirale razlike u rezultatima ispitivanja (301).

Studija iz 2015. godine procijenjivala je sposobnost adhezije četiri caklinsko-dentinska adhezijska sustava u koja su bila ubrojana i Adper Single Bond 2 i Clearfil SE Bond kao proizvodi koji se najčešće koriste u svakodnevnom kliničkom radu i smatraju se kao zlatni standardi za svoje generacije. Provedeno je ispitivanje vezne čvrstoće na uzorcima sa i bez ograničenja površine adhezijskog sustava kako bi se pokušala normizirati metoda laboratorijskog ispitivanja. Izvijestili su da je smična vezna čvrstoća bila nižih vrijednosti kada je područje primjene adhezijskog sustava bilo ograničeno u usporedbi s primjenom adhezijskog sustava preko cijele površine dentinskog uzorka. U procesu ispitivanja vezne čvrstoće, stvarna testirana vezna čvrstoća ne uključuje samo površinu cilindra napravljenog od smole, već također uključuje i površinu polimeriziranog adhezijskog sustava oko kompozitnog cilindra, a potonje se nije računalo kao područje ispitivanja što je rezultiralo višom nazivnom veznom čvrstoćom (133). Isto je prijavljeno i u nedavnoj studiji (227).

Ovaj je ishod bio u skladu s Van Noortom (302) i Pecorom (303), a istraživači su zaključili da nanošenje caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava na cijeli dentin i bez ograničenja površine adhezijskih sustava potencijalno utječe na mjerenje rastezne ili smične čvrstoće dentina. Također u navedenoj studiji, analiza frakture pokazuje da je stopa kohezijskih fraktura kod uzoraka bez ograničenja adhezijske površine veća od stope kohezivnih fraktura kod uzoraka s ograničenjem površine.

Tehnika opterećenja i dimenzije uzorka osjetljivi su čimbenici koji utječu na smične vezne čvrstoće i rezultate analize fraktura (300).

5.6. Analiza pouzdanosti

Dva materijala se obično spajaju nanošenjem adhezijskog sustava između njih. Da bi se ispitala čvrstoća takve konfiguracije, jednostavna je metoda pokušati odvojiti oba materijala odgovarajućim ispitnim strojem nakon što su spojeni i izmjeriti silu potrebnu za njihovo odvajanje. Unatoč tome, često se navodi da laboratorijsko ispitivanje vezne čvrstoće ne može predvidjeti kliničku učinkovitost caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava. Glavni argument u prilog ovoj tvrdnji je velika varijacija u vrijednostima vezne čvrstoće zabilježenim za jedan specifični adhezijski sustav među različitim istraživačkim radovima diljem svijeta (2). Iz toga se zaključuje da je glavna karakteristika podataka o čvrstoći dentinske veze je velika varijabilnost.

Na rezultate ispitivanja vezne čvrstoće mogu utjecati: priprema uzorka i rukovanje materijalima, skladištenje uzoraka, eksperimentalna tehnika i dizajn ispitne opreme, međutim temeljni izvor varijabilnosti povezan je s krhkom prirodom materijala kao što su caklinsko-dentinski adhezijski sustavi odnosno dentalni kompoziti (304). Glavni razlog za ova nedosljedna mjerenja vezne čvrstoće navodno je nedostatak standardnog protokola za ispitivanje vezne čvrstoće (2).

Maksimalno opterećenje koje krhki materijali mogu izdržati nepredvidivo varira od uzorka do uzorka, čak i ako se skup naizgled identičnih uzoraka testira pod istim uvjetima. Prijelom je teško predvidjeti jer nema ranih upozorenja niti vidljivih deformacija. Elastični materijali raspoređuju naprezanje po površini, a kod krutih/krhkih koncentracija naprezanja mijenja se na geometriji uzorka (koja nije homogena već ima diskontinuitet kao što su pore, inkluzije, i mikropukotine). Samim time kod krhkih materijala vezna čvrstoća se ne određuje čvrstoćom materijala, već postojećim nedostacima prisutnim u uzorku. Stoga izmjerena čvrstoća krhkih materijala ovisi o vjerojatnosti pojave kritičnog defekta u njihovoj strukturi i time se dobivaju svojstva primjeraka koji su testirani, a ne materijala. U znanosti o materijalima, pri ispitivanju mehaničkih svojstava kao što je čvrstoća, uobičajena je praksa napraviti niz mjerenja na većem broju naizgled identičnih uzoraka. Najraširenija metoda za izvješćivanje o rezultatima takvih ispitivanja je davanje broja provedenih testova, srednje čvrstoće i standardne devijacije. Ova metoda pretpostavlja da je srednja vrijednost „prava vrijednost“ i da je raspršivanje podataka oko ove prave vrijednosti posljedica varijacija u metodi ispitivanja ili pripremi uzorka (305, 306). Kada je proces loma krhke prirode, rezultati pokazuju znatne varijacije, što predstavlja karakteristike ispitivanih uzoraka, a ne samog materijala. Stoga neki autori sugeriraju da je

prikladnije karakterizirati krhke materijale pomoću vjerojatnosti loma na određenoj razini naprezanja (i obrnuto), koja se može izračunati iz Weibullove funkcije raspodjele (307, 308).

Weibullova distribucija bit će opisana pomoću dva parametra; karakteristična čvrstoća i Weibullov modul (149).

Karakteristična čvrstoća analogna je srednja veznoj čvrstoći veze u konvencionalnoj analizi te obje predstavljaju parametar skale njihovih odgovarajućih distribucija. Karakteristična čvrstoća je čvrstoća na kojoj je vjerojatnost pucanja 63,2 %.

Važnu praktičnu primjenu ima *Weibullov modul*. U konvencionalnoj statistici rasipanje podataka (standardna devijacija) predstavlja se kao pogreška mjerenja, dok u analizi pouzdanosti (Weibullovoj analizi) raspršivanje podataka nije eksperimentalna pogreška, već se klasificira kroz Weibullov modul koji reflektira distribuciju grešaka u materijalu.

Weibullova distribucija bolje opisuje distribuciju čvrstoće krhkih materijala (jer se temelji na teoriji o distribuciji grešaka koje su svojstveni dio takvih materijala). Empirijski se pokazalo da postoje greške u materijalima koje utječu na distribuciju čvrstoće, pri čemu se ona najčešće najprikladnije modelira upravo Weibullovom distribucijom – znači teoretski i empirijski je Weibullova distribucija najbolji model za analizu čvrstoće krhkih materijala.

Osim što se pomoću Weibullove statistike može prikladnije analizirati čvrstoća materijala, takva vrsta analize omogućuje i generalizaciju rezultata za uzorke različitih veličina. To je bitno jer čvrstoća krhkih materijala ovisi o veličini testnog uzorka – u većim testnim uzorcima postoji i veća vjerojatnost da će se naići na kritičnu grešku u materijalu. Stoga se vrijednost Weibullovog modula može tumačiti kao indikacija pouzdanosti materijala. Korištenjem Weibullove analize moguće je usporediti rezultate testova provedenih u različitim uvjetima (na testnim uzorcima različite veličine), kao i predvidjeti ponašanje materijala u „*in-vivo*“ ili kliničkim uvjetima, koji uključuju primjenu krhkih materijala na područjima različitog volumena (130, 269).

Pouzdanost caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava uvelike varira ovisno o njihovom kemijskom sastavu, kao što je pokazano u studiji o smičnoj veznoj čvrstoći 11 samojetkajućih i jetkajuće-ispirućih adhezijskih sustava, koja je objavila Weibullove module u rasponu od 2,1 do 8,3 (307).

Analizom promjene vezne čvrstoće tokom vremena uočen je pad prosječne vezne čvrstoće nakon 6 mjeseci s dodatnim padom kod svih eksperimentalnih skupina.

Weibullovom analizom zabilježena je najmanja razlika u Weibullovom modulu u skupini

Clearfil SE Bond 2 konvencionalno, točnije najmanja varijabilnost, što bi moglo značiti da je u ovom istraživanju Clearfil SE Bond 2 bio najpouzdaniji tokom vremena. Kod ostalih eksperimentalnih skupina, smanjivao se Weibullov modul tokom starenja. Ono što je neobično je porast parametra oblika u skupini Clearfil SE Bond 2 *co-curing*, Weibullov modul nakon 3 mjeseca u odnosu na 1 mjesec (5,47 na 9,22).

U istoj eksperimentalnoj skupini zabilježen je i najveći pad pouzdanosti nakon 6 mjeseci u odnosu na 3 mjeseca.

Značajno, ali prolazno povećanje pouzdanosti nakon 3 mjeseca također prilikom aplikacije Clearfil SE Bond 2 caklinsko-dentinsko adhezijskog sustava, no prilikom korištenja različitih bioaktivni kompozitnih materijala primjećen je i u istraživanju Para i suradnika (291).

Povećanje pouzdanosti tijekom starenja nije očekivano, budući da se općenito očekuje da će vezna čvrstoća opasti sa starenjem ili ostati nepromijenjena kao što je primjećeno u konvencionalnoj statistici. Međutim, moguće je da je došlo do plastificiranja zbog upijanja vode te je posljedično došlo do smanjivanja krhkost čime je spoj caklinsko-dentinski adhezijski sustav /kompozit postalo otpornije na lom (309). Rezultati ovog eksperimenta ne dopuštaju nikakve jasne zaključke o ovom pitanju.

Unatoč najvećoj karakterističnoj veznoj čvrstoći tokom svih vremenskih točaka opaženoj u skupini Clearfil SE Bond 2 konvencionalno, Weibullov modul nakon 1 i 3 mjeseca nije bio najviši, što ukazuje na viši stupanj disperzije podataka o čvrstoći ili, drugim riječima, pokazuje da je Clearfil SE Bond 2 u izmjeranim uvjetima u navedenim vremenskim točkama nije bio najpouzdaniji materijal.

U deskriptivnoj statistici, najveću prosječnu vrijednost u svim vremenskim točkama imala je eksperimentalna skupina Clearfil SE Bond 2 konvencionalno. Isto vrijedi i za karakterističnu čvrstoću. Najniži Weibullovi moduli pronađeni u svim eksperimentalnim skupinama, materijala Adper Single Bond 2 u ovoj studiji indikativni su za varijabilnost vezne čvrstoće.

Budući da još nije dostupan međunarodno priznati normiziran testni protokol za ispitivanje caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava, mogu se pronaći i objaviti potpuno različite vrijednosti vezne čvrstoće za isti proizvod, ovisno o metodi i načinu ispitivanja. U svrhu pokušaja normizacije, neki od važnih, preporučenih parametara za normizaciju testiranja vezne čvrstoće su: definirano i ograničeno područje adhezije, starenje uzoraka od minimalno 6

mjeseci te Weibulova analiza s minimalno 15 uzoraka po skupini (145). U ovom istraživanju pridržavalo se predloženog kako bi u budućnosti bilo lakše usporediti testiranja.

Ograničenja studije su što se ne primjenjuje sve čimbenike koji bi mogli utjecati na sam materijal, kao što su sile žvakanja, promjena topline, izlaganje slini. Međutim, svi su uzorci bili izloženi jednakim pokusnim uvjetima. Uz to, koristili su se samo reprezentativni komercijalni materijali; dostupan je širok raspon caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava kao i debeloslojnih kompozitnih materijala koji se mogu testirati. Prema uvjetima u ovom istraživanju dobio se uvid u svojstva pokusnih materijala, no sve zabilježene vrijednosti moraju se promatrati unutar pokusnih uvjeta.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata i unutar ograničenja ovoga istraživanja moguće je donijeti sljedeće zaključke:

1. Postoji statistički značajna razlika u veznoj čvrstoći između odvojene svjetlosne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala („konvencionalne metode“) i istovremene svjetlosne polimerizacije caklinsko-dentinskog adhezijskog sustava i kompozitnog materijala („*co-curing*“). Više prosječne vrijednosti vezne čvrstoće uočene su konvencionalnom metodom polimerizacije. Weibullovom analizom, opažena je manja pouzdanost kod „*co-curinga*“ u svim eksperimentalnim skupinama i svim vremenskim točkama, izuzevši Clearfil SE Bond 2 nakon 3 mjeseca starenja.
2. Vezna čvrstoća ovisi o vremenu starenja. Statistički značajne razlike uočene su nakon 6 mjeseci u odnosu na 1 mjesec s dodatnim padom nakon 1 godine. Također smanjena pouzdanost nakon 1 godine starenja opažena je kod svih eksperimentalnih skupina. Najveća pouzdanost materijala tokom vremena uočena je kod Clearfil SE Bond 2 konvencionalnom metodom polimerizacije.
3. Zabilježena je statistički značajna razlika u veznoj čvrstoći između različitih caklinsko-dentinskih adhezijskih sustava koji su nanoseni i polimerizirani istom metodom. Clearfil SE Bond 2 pokazivao je najviše vrijednosti prosječne vezne čvrstoće.
4. Postoji razlika u vrstama frakture između dentina i kompozitnog materijala. Mješovite frakture uočavane su pri višim vrijednostima vezne čvrstoće gdje je prednjačio caklinsko-dentinski adhezijski sustav Clearfil SE Bond 2.
5. Radikularni presjeci dentina pokazivali su niže vrijednosti vezne čvrstoće u odnosu na okluzalne, iz čega proizlazi da vezna čvrstoća ovisi o dubini dentina.
6. Nije dokazana statistički značajna razlika između maksilarnih i mandibularnih trećih molara, iz čega proizlazi da vezna čvrstoća ne ovisi o vrsti zuba.
7. Eksperimentalne skupine s najvećom prosječnom veznom čvrstoćom nakon 1 i 3 mjeseca starenja nisu pokazivale najveću pouzdanost materijala.

7. LITERATURA

1. Sofan E, Sofan A, Palaia G, Tenore G, Romeo U, Migliau G. Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Ann Stomatol (Roma)*. 2017;8(1):1-17.
2. Van Meerbeek B, Peumans M, Poitevin A, et al. Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dent Mater*. 2010;26(2):100-21.
3. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Van Landuyt K, Yoshida Y, Peumans M. From Buonocore's Pioneering Acid-Etch Technique to Self-Adhering Restoratives. A Status Perspective of Rapidly Advancing Dental Adhesive Technology. *J Adhes Dent*. 2020;22(1):7-34.
4. Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, et al. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent*. 2003;28(3):215-35.
5. Van Meerbeek B, Vargas M, Inoue S, Yoshida Y, Peumans M, Lambrechts P. Adhesives and cements to promote preservation dentistry. *Oper Dent*. 2001;6:119-44.
6. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. 2007;28(26):3757-85.
7. Pashley DH, Tay FR, Breschi L, et al. State of the art etch-and-rinse adhesives. *Dent Mater*. 2011;27(1):1-16.
8. Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res*. 1982;16(3):265-73.
9. Peumans M, Kanumilli P, De Munck J, Van Landuyt K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Clinical effectiveness of contemporary adhesives: a systematic review of current clinical trials. *Dent Mater*. 2005;21(9):864-81.
10. Inoue S, Koshiro K, Yoshida Y, et al. Hydrolytic stability of self-etch adhesives bonded to dentin. *J Dent Res*. 2005;84(12):1160-4.
11. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, et al. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res*. 2004;83(6):454-8.
12. Park S, Wang DH, et al. Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth. *J Mater Sci Mater Med*. 2008;19(6):2317-24.
13. Perdigão J. Dentin bonding-variables related to the clinical situation and the substrate treatment. *Dent Mater*. 2010;26(2):24-37.
14. Sezinando A. Looking for the ideal adhesive-A review. *Rev port Estomatol Med Dent Cir Maxilofac*. 2014;(4):194-206.

15. Perdigão J. Dentin bonding as a function of dentin structure. *Dent Clin North Am.* 2002;46(2):277-301.
16. Manuja N, Nagpal R, Pandit IK. Dental adhesion: mechanism, techniques and durability. *J Clin Pediatr Dent.* 2012;36(3):223-34.
17. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, et al. A Critical Review of the Durability of Adhesion to Tooth Tissue: Methods and Results. *J Dent Res.* 2005;84(2):118-32.
18. Kugel G, Ferrari M. The science of bonding: from first to sixth generation. *J Am Dent Assoc.* 2000;131 Suppl:20S-25S.
19. Yu XY, Joynt RB, Wiecekowski G, Davis EL. Scanning electron microscopic and energy dispersive x-ray evaluation of two smear layer-mediated dentinal bonding agents. *Quintessence Int.* 1991;22(4):305–10.
20. Dickinson GL, Stevens JT, et al. Comparison of shear bond strengths of some third-generation dentin bonding agents. *Oper Dent.* 1991;16(6):223–30.
21. Miyazaki M, Tsujimoto A, Tsubota K, et al. Important compositional characteristics in the clinical use of adhesive systems. *J Oral Sci.* 2014;56(1):1–9.
22. Ye Q, Park J, Parthasarathy R, et al. Quantitative analysis of aqueous phase composition of model dentin adhesives experiencing phase separation. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2012;100(4):1086–92.
23. Toledano M, Osorio R, de Leonardi G, Rosales-Leal JI, Ceballos L, Cabrerizo-Vilchez MA. Influence of self-etching primer on the resin adhesion to enamel and dentin. *Am J Dent.* 2001;14(4):205–10.
24. Akimoto N, Takamizu M, Momoi Y. 10-year clinical evaluation of a self-etching adhesive system. *Oper Dent.* 2007;32(1):3–10.
25. Alex G. Adhesive considerations in the placement of direct composite restorations. *Compend.* 2008;1(1):20-5.
26. Tay FR, Frankenberger R, et al. Single-bottle adhesives behave as permeable membranes after polymerization. I. In vivo evidence. *J Dent.* 2004;32(8):611–21.
27. Tay FR, Pashley DH. Have dentin adhesives become too hydrophilic?. *J Can Dent Assoc.* 2003;69(11):726-31.
28. Alex G. Universal adhesives: the next evolution in adhesive dentistry?. *Compend Contin Educ Dent.* 2015;36(1):15-40.
29. Perdigão J. New developments in dental adhesion. *Dent Clin North Am.* 2007;51(2):333–57.

30. Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res.* 1955;34(6):849–53.
31. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater.* 2011;27(1):17–28.
32. De Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, et al. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. *J Dent Res.* 2003;82(2):136–40.
33. Reis A, Zander-Grande C, Kossatz S, Stanislawczuk R, Manso A, de Carvalho RM, et al. Effect of mode of application on the microtensile bond strength of a self-etch and etch-and-rinse adhesive system. *Oper Dent.* 2010;35(4):428–35.
34. Pashley DH, Tay FR, et al. From dry bonding to water-wet bonding to ethanol-wet bonding. A review of the interactions between dentin matrix and solvated resins using a macromodel of the hybrid layer. *Am J Dent.* 2007;20(1):7–20.
35. Ozer F, Blatz MB. Self-etch and etch-and-rinse adhesive systems in clinical dentistry. *Compend Contin Educ Dent.* 2013;34(1):12–30.
36. Koshiro K, Sidhu SK, et al. New concept of resin-dentin interfacial adhesion: the nanointeraction zone. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2006;77(2):401–8.
37. Peumans M, Munck D, Van Landuyt J, Poitevin KL, Lambrechts A, Van Meerbeek P. Eight-year clinical evaluation of a two-step self-etch adhesive with and without selective enamel etching. *Dent Mater.* 2010;26:1176–84.
38. van Dijken JWV, Sunnegårdh-Grönberg K, Lindberg A. Clinical long-term retention of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems in non-carious cervical lesions. A 13 years evaluation. *Dent Mater.* 2007;23(9):1101–7.
39. Perdigão J, Geraldini S, Hodges JS. Total-etch versus self-etch adhesive: effect on postoperative sensitivity. *J Am Dent Assoc.* 2003;134(12):1621–9.
40. Yoshioka M, Yoshida Y, et al. Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues. *J Biomed Mater Res.* 2002;59(1):56–62.
41. Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, et al. Adhesion to and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. *J Dent Res.* 2001;80(6):1565–69.
42. Perdigão J, Gomes G, Gondo R, Fundingsland JW. In vitro bonding performance of all-in-one adhesives. Part I--microtensile bond strengths. *J Adhes Dent.* 2006;8(6):367–73.
43. Perdigão J, Lopes MM, Gomes G. In vitro bonding performance of self-etch adhesives: II--ultramorphological evaluation. *Oper Dent.* 2008;33(5):534–49.
44. Perdigão J, Araujo E, Ramos RQ, et al. Adhesive dentistry: Current concepts and clinical considerations. *J Esthet Restor Dent.* 2021;33(1):51–68.

45. Tay FR, Pashley DH. Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. *Dent Mater.* 2001;17(4):296–308.
46. Watanabe T, Tsubota K, Takamizawa T, et al. Effect of prior acid etching on bonding durability of single-step adhesives. *Oper Dent.* 2008;33(4):426–33.
47. Nagarkar S, Theis-Mahon N, Perdigão J. Universal dental adhesives: Current status, laboratory testing, and clinical performance. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2019;107(6):2121-31.
48. Chen C, Niu LN, Xie H, et al. Bonding of universal adhesives to dentine--Old wine in new bottles?. *J Dent.* 2015;43(5):525-36.
49. Hanabusa M, Mine A, Kuboki T, Momoi Y, et al. Bonding effectiveness of a new “multi-mode” adhesive to enamel and dentine. *J Dent.* 2012;40(6):475–84.
50. Carrilho E, Cardoso M, Marques Ferreira M, Marto CM, Paula A, Coelho AS. 10-MDP based dental adhesives: Adhesive interface characterization and adhesive stability-A systematic review. *Materials (Basel).* 2019;12(5):790.
51. Jin X, Han F, Wang Q, Yuan X, Zhou Q, Xie H, et al. The roles of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate and its calcium salt in preserving the adhesive-dentin hybrid layer. *Dent Mater.* 2022;38(7):1194–205.
52. Yoshihara K, Nagaoka N, Okihara T, Kuroboshi M, Hayakawa S, Maruo Y, et al. Van Meerbeek, B. Functional monomer impurity affects adhesive performance. *Dent Mater.* 2015;31:1493–501.
53. Yoshida Y, Yoshihara K, Nagaoka N, et al. Self-assembled Nano-layering at the Adhesive interface. *J Dent Res.* 2012;91(4):376-81.
54. Scotti N, Cavalli G, Gagliani M, Breschi L. New adhesives and bonding techniques. Why and when?. *Int J Esthet Dent.* 2017;12(4):524-35.
55. Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater.* 2005;21(10):895-910.
56. Reis A, Loguercio AD, Azevedo CL, et al. Moisture spectrum of demineralized dentin for adhesive systems with different solvent bases. *J Adhes Dent.* 2003;5(3):183-92.
57. Brackett WW, Tay FR, Looney SW, Ito S, Haisch LD, Pashley DH. Microtensile dentin and enamel bond strengths of recent self-etching resins. *Oper Dent.* 2008;33(1):89-95.
58. Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation. *Oper Dent.* 2000;25(4):324–30.

59. Puckett AD, Fitchie JG, Kirk PC, Gamblin J. Direct composite restorative materials. *Dent Clin North Am.* 2007;51(3):659–75.
60. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res.* 2011;90(4):402–16.
61. Antonucci JM, Dickens SH, et al. Chemistry of Silanes: Interfaces in dental polymers and composites. *J Res Natl Inst Stand Technol.* 2005;110(5):541–58.
62. Skrtic D, Antonucci JM. Effect of chemical structure and composition of the resin phase on vinyl conversion of amorphous calcium phosphate-filled composites. *Polym Int.* 2007;56(4):497–505.
63. Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006;22(12):1143–9.
64. Lee J-H, Um C-M, Lee I-B. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater.* 2006;22(6):515–26.
65. Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2006;76(1):114-20.
66. Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJE. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules.* 2003;36:6043–53.
67. Vasudeva G. Monomer systems for dental composites and their future: a review. *J Calif Dent Assoc.* 2009;37(6):389–98.
68. Zimmerli B, Strub M, Jeger F, Stadler O, Lussi A. Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweiz Monatsschr Zahnmed.* 2010;120(11):972–86.
69. Kim K-H, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent.* 2002;87(6):642–9.
70. Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig.* 2009;13(4):427–38.
71. Kumar N, Khoso NA, Sangi L. Dental Resin-based Composites: A Transition from Macrofilled to Nanofilled. *J Pak Dent Assoc.* 2012;21(1):39–44.
72. Ilie N, Hickel R. Resin composite restorative materials: Composites. *Aust Dent J.* 2011;56 Suppl 1:59–66.
73. Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dent Mater.* 2018;34(1):13–28.

74. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dent Mater.* 2016;32:1586–99.
75. Wilson KS, Antonucci JM. Interphase structure-property relationships in thermoset dimethacrylate nanocomposites. *Dent Mater.* 2006;22(11):995–1001. Sideridou ID, Karabela MM. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dent Mater.* 2009;25(11):1315–24.
76. Arksornnukit M, Takahashi H, Nishiyama N. Effects of silane coupling agent amount on mechanical properties and hydrolytic durability of composite resin after hot water storage. *Dent Mater J.* 2004;23(1):31–6.
77. Sideridou ID, Karabela MM. Effect of the amount of 3-methacyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dent Mater.* 2009;25(11):1315–24.
78. Schneider LFJ, Cavalcante LM, Silikas N. Shrinkage stresses generated during resin-composite applications: a review. *J Dent Biomech.* 2010;2010:1–14.
79. Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LÅ, et al. Camphorquinone–amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer* 2003;44(18):5219–26.
80. Moszner N, Fischer UK, Ganster B, Liska R, et al. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. *Dent Mater.* 2008;24(7):901–7.
81. Tay FR, Pashley DH, et al. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part I. Single-step self-etching adhesive. *J Adhes Dent.* 2003;5(1):27–40.
82. Berchtold KA, Lovestead TM, Bowman CN. Coupling chain length dependent and reaction diffusion controlled termination in the free radical polymerization of multivinyl (meth)acrylates. *Macromolecules.* 2002;35(21):7968–75.
83. Masuki K, Nomura Y, et al. Apoptotic and necrotic influence of dental resin polymerization initiators in human gingival fibroblast cultures. *Dent Mater J.* 2007;26(6):861–9.
84. Knezevic A, Zeljezic D, Kopjar N, Tarle Z. Influence of curing mode intensities on cell culture cytotoxicity/genotoxicity. *Am J Dent.* 2009;22(1):43–8.
85. Goldberg M. In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components: a review. *Clin Oral Investig.* 2008;12(1):1–8.

86. Tarle Z, Knezevic A, Demoli N, Meniga A, et al. Comparison of composite curing parameters: effects of light source and curing mode on conversion, temperature rise and polymerization shrinkage. *Oper Dent*. 2006;31(2):219–26.
87. Czasch P, Ilie N. In vitro comparison of mechanical properties and degree of cure of bulk fill composites. *Clin Oral Investig*. 2013;17(1):227–35.
88. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002;23(8):1819–29.
89. Tarle Z, Attin T, Marovic D, Andermatt L, Ristic M, Tauböck TT. Influence of irradiation time on subsurface degree of conversion and microhardness of high-viscosity bulk-fill resin composites. *Clin Oral Investig*. 2015;19(4):831–40.
90. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z. Effect of temperature on post-cure polymerization of bulk-fill composites. *J Dent*. 2014;42(10):1255–60.
91. Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Photoinitiator content in restorative composites: influence on degree of conversion, reaction kinetics, volumetric shrinkage and polymerization stress. *Am J Dent*. 2009;22(4):206–10.
92. Antonson SA, Antonson DE, Hardigan PC. Should my new curing light be an LED? *Oper Dent*. 2008;33(4):400–7.
93. Komori PC, de Paula AB, Martin AA, Tango RN, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L. Effect of light energy density on conversion degree and hardness of dual-cured resin cement. *Oper Dent*. 2010;35(1):120–4.
94. Caughman WF, Rueggeberg FA, Curtis JW Jr. Clinical guidelines for photocuring restorative resins. *J Am Dent Assoc*. 1995;126(9):1280-6.
95. Pilo R, Oelgiesser D, et al. A survey of output intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use. *J Dent*. 1999;27(3):235–41.
96. Par M, Lapas-Barisic M, Gamulin O, Panduric V, Spanovic N, Tarle Z. Long term degree of conversion of two bulk-fill composites. *Acta Stomatol Croat*. 2016;50(4):292–300.
97. Par M, Gamulin O, Marovic D, Klaric E, Tarle Z. Raman spectroscopic assessment of degree of conversion of bulk-fill resin composites--changes at 24 hours post cure. *Oper Dent*. 2015;40(3):92-101.
98. Kim RJ-Y, Kim Y-J, Choi N-S, Lee I-B. Polymerization shrinkage, modulus, and shrinkage stress related to tooth-restoration interfacial debonding in bulk-fill composites. *J Dent*. 2015;43(4):430–9.

99. Soares CJ, Faria-E-Silva AL, Rodrigues MP, et al. Polymerization shrinkage stress of composite resins and resin cements - What do we need to know?. *Braz Oral Res.* 2017;31(1):62.
100. Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater.* 2005;21(12):1150-7.
101. Janda R, Roulet J-F, Kaminsky M, Steffin G, Latta M. Color stability of resin matrix restorative materials as a function of the method of light activation. *Eur J Oral Sci.* 2004;112(3):280-5.
102. Son SA, Roh HM, Hur B, Kwon YH, Park JK. The effect of resin thickness on polymerization characteristics of silorane-based composite resin. *Restor Dent Endod.* 2014;39(4):310-8.
103. Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater.* 2005;21(10):962-70.
104. Wang Z, Chiang MYM. System compliance dictates the effect of composite filler content on polymerization shrinkage stress. *Dent Mater.* 2016;32(4):551-60.
105. Bicalho AA, Pereira RD, Zanatta RF, Franco SD, Tantbirojn D, Versluis A et al. Incremental filling technique and composite material. Part I: cuspal deformation, bond strength, and physical properties. *Oper Dent.* 2014;39(2):71-82.
106. Bicalho AA, Valdívila AD, Barreto BC, Tantbirojn D, Versluis A, Soares CJ. Incremental filling technique and composite material. Part II: shrinkage and shrinkage stresses. *Oper Dent.* 2014;39(2):83-92.
107. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res.* 2002;81(2):114-8.
108. Guimarães GF, Cesarino ME, Vicente I, Grandini FB, Simões RP. Minimization of polymerization shrinkage effects on composite resins by the control of irradiance during the photoactivation process. *J Appl Oral Sci.* 2018;26.
109. Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dent Mater.* 2013;29(2):139-56.
110. Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent Mater.* 2005;21(1):56-67.

111. Feilzer AJ, Gee D, Davidson CL Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res.* 1987;66:1636–9.
112. Braga RR, Boaro LC, Kuroe T, Azevedo CL, Singer JM Influence of cavity dimensions and their derivatives (volume and ‘C’ factor) on shrinkage stress development and microleakage of composite restorations. *Dent Mater* 2006;22:818-23.
113. Giachetti L, Scaminaci Russo D, Bambi C, Grandini R. A review of polymerization shrinkage stress: current techniques for posterior direct resin restorations. *J Contemp Dent Pract.* 2006;7(4):79–88.
114. Sudheer V, Manjunath M Contemporary curing profiles: Study of effectiveness of cure and polymerization shrinkage of composite resins: An in vitro study. *J Conserv Dent* 2011;14:383-6.
115. Pereira R, Giorgi MCC, Lins RBE, Theobaldo JD, Lima DANL, Marchi GM, et al. Physical and photoelastic properties of bulk-fill and conventional composites. *Clin Cosmet Investig Dent.* 2018;10:287–96.
116. Park J, Chang J, Ferracane J, Lee IB. How should composite be layered to reduce shrinkage stress: incremental or bulk filling? *Dent Mater.* 2008;24(11):1501–5.
117. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, et al. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. *Dent Mater.* 2017;33(8):880–94.
118. Abbas G, Fleming GJP, Harrington E, Shortall ACC, Burke FJT. Cuspal movement and microleakage in premolar teeth restored with a packable composite cured in bulk or in increments. *J Dent.* 2003;31(6):437–44.
119. Van Ende A, De Munck J, Lise DP, Van Meerbeek B. Bulk-fill composites: A review of the current literature. *J Adhes Dent.* 2017;19(2):95–109.
120. Ilie N, Stark K. Effect of different curing protocols on the mechanical properties of low-viscosity bulk-fill composites. *Clin Oral Investig.* 2015;19(2):271–9.
121. Bucuta S, Ilie N. Light transmittance and micro-mechanical properties of bulk fill vs. conventional resin based composites. *Clin Oral Investig.* 2014;18(8):1991–2000.
122. Ilie N, Bucuta S, Draenert M. Bulk-fill resin-based composites: an in vitro assessment of their mechanical performance. *Oper Dent.* 2013 Nov-Dec;38(6):618-25.
123. Monterubbianesi R, Orsini G, Tosi G, Conti C, Librando V, Procaccini M, et al. Spectroscopic and mechanical properties of a new generation of bulk fill composites. *Front Physiol.* 2016;7:652.

124. Al Sunbul H, Silikas N, Watts DC. Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. *Dent Mater.* 2016;32(8):998-1006.
125. Rosatto CMP, Bicalho AA, Veríssimo C, et al. Mechanical properties, shrinkage stress, cuspal strain and fracture resistance of molars restored with bulk-fill composites and incremental filling technique. *J Dent.* 2015;43(12):1519–28.
126. Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R Siloranes in dental composites. *Dent Mater* 2005;21:68-74.
127. Subbiya A, Pearlin Mary NSG, Suresh M, Vivekanandhan P, Dhakshinamoorthy M, Sukumaran VG. Comparison of variation in the light curing cycle with a time gap and its effect on polymerization shrinkage, degree of conversion and microhardness of a nanohybrid composite. *J Conserv Dent.* 2015;18(2):154–8.
128. Unterbrink GL, Liebenberg WH. Flowable resin composites as “filled adhesives”: literature review and clinical recommendations. *Quintessence Int.* 1999;30(4):249–57.
129. van Dijken JWV, Pallesen U. Clinical performance of a hybrid resin composite with and without an intermediate layer of flowable resin composite: a 7-year evaluation. *Dent Mater.* 2011;27(2):150–6.
130. Sirisha K, Rambabu T, Ravishankar Y, Ravikumar P. Validity of bond strength tests: A critical review-Part II. *J Conserv Dent.* 2014;17(5):420-6.
131. Vaidyanathan TK, Vaidyanathan J. Recent advances in the theory and mechanism of adhesive resin bonding to dentin: a critical review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009;88(2):558-78.
132. Sudsangiam S, van Noort R. Do dentin bond strength tests serve a useful purpose? *J Adhes Dent.* 1999;1:57–67.
133. Chai Y, Lin H, Zheng G, Zhang X, Niu G, Du Q. Evaluation of the micro-shear bond strength of four adhesive systems to dentin with and without adhesive area limitation. *Biomed Mater Eng.* 2015;26:63-72.
134. El Mourad AM. Assessment of bonding effectiveness of adhesive materials to tooth structure using bond strength test methods: A review of literature. *Open Dent J.* 2018;12(1):664–78.
135. Ferracane JL, Dossett JM, Pelogia F, Macedo MRP, Hilton TJ. Navigating the dentin bond strength testing highway: Lessons and recommendations. *J Adhes Sci Technol.* 2009;23:1007–22.
136. Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y, et al. The microtensile bond test: a review. *J Adhes Dent.* 1999;1:299–309.

137. Odthun P, Khongkhunthian P, et al. In vitro shear bond strength test and failure mechanism of zinc phosphate dental cement. *Int J Adhes Adhes.* 2015;59:98–104.
138. Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: a review. *Dent Mater.* 1995;11:117–25.
139. Burke F.J., Hussain A., Nolan L., Fleming G.J. Methods used in dentine bonding tests: An analysis of 102 investigations on bond strength. *Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent.* 2008;16:158–65.
140. O'Donnell JN, Schumacher GE, Antonucci JM, Skrtic D. Adhesion of amorphous calcium phosphate composites bonded to dentin: a study in failure modality. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009;90:238-49.
141. De Munck J, Mine A, Poitevin A, Van Ende A, Van Meerbeek G. Testing bond strength. A review of the literature. *Dent Mater.* 2010;26:139–40.
142. Leloup G, D'Hoore W, Bouter D, Degrange M, Vreven J. Meta-analytical review of factors involved in dentin adherence. *J Dent Res.* 2001;80:1605–14
143. *Dental materials - testing of adhesion to tooth structure.* Second ed. Switzerland: 2003. Technical specification ISO/TS 11405.
144. Sirisha K, Rambabu T, Shankar YR, Ravikumar P. Validity of bond strength tests: A critical review: Part I. *J Conserv Dent.* 2014;17(4):305–11.
145. Heintze SD. Clinical relevance of tests on bond strength, microleakage and marginal adaptation. *Dent Mater.* 2013;29(1):59–84.
146. Sensi LG, Marson FC, Monteiro S Jr, Baratieri LN, Caldeira de Andrada MA. Flowable composites as “filled adhesives:” a microleakage study. *J Contemp Dent Pract.* 2004;5(4):32–41.
147. Chapman JL, Burgess JO, Holst S, Sadan A, Blatz MB. Precuring of self-etching bonding agents and its effect on bond strength of resin composite to dentin and enamel. *Quintessence Int.* 2007;38(8):637–41.
148. Al-Yousifany NN. Effects of Flowable Composite Resin and curing method on Microleakage. *Al-Rafidain Dent J.* 2010;10(1):1–7.
149. Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater.* 2010;26:135–47.
150. Kaisarly D, Gezawi ME. Polymerization shrinkage assessment of dental resin composites: a literature review. *Odontology.* 2016;104(3):257–70.
151. Miletic V, Pongprueksa P, De Munck J, et al Curing characteristics of flowable and sculptable bulk-fill composites. *Clin Oral Investig.* 2017;21(4):1201–12.

152. Rizzante FAP, Duque JA, Duarte MAH, Mondelli RFL, Mendonça G, Ishikiriama SK. Polymerization shrinkage, microhardness and depth of cure of bulk fill resin composites. *Dent Mater J.* 2019;38(3):403–10.
153. Ferracane JL, Hilton TJ. Polymerization stress - Is it clinically meaningful? *Dent Mater.* 2016;32:1–10.
154. Rueggeberg FA, Margeson DH. The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. *J Dent Res* 1990;69:1652-8.
155. Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis Y, Lakes RS, Dionysopoulos P, Papadogiannis D. Dynamic and static elastic moduli of packable and flowable composite resins and their development after initial photo curing. *Dent Mater.* 2006;22(5):450–9.
156. Laughlin GA, Williams JL, Eick JD. The influence of system compliance and sample geometry on composite polymerization shrinkage stress. *J Biomed Mater Res.* 2002;63(5):671–8.
157. Braga RR, Hilton TJ, Ferracane JL. Contraction stress of flowable composite materials and their efficacy as stress-relieving layers. *J Am Dent Assoc.* 2003;134(6):721-8.
158. Van Meerbeek B, Willems G, Celis JP, et al. Assessment by nano-indentation of the hardness and elasticity of the resin-dentin bonding area. *J Dent Res.* 1993;72(10):1434-42.
159. Viswanathan R, Shashibhushan KK, Subba Reddy VV. Short communication: pre- and co-curing effect of adhesives on shear bond strengths of composite resins to primary enamel and dentine: an in vitro study. *Eur Arch Paediatr Dent.* 2011;12(6):308–11.
160. McCabe JF, Rusby S. Dentine bonding--the effect of pre-curing the bonding resin. *Br Dent J.* 1994;176(9):333–6.
161. Abdelaziz KM, Saleh AA. Influence of adhesive-composite application modalities on their bonding to tooth structure and resistance of the performed restorations to failure. *J Dent Sci.* 2018;13(4):378–85
162. Savadi Oskoe S, Bahari M, Navimipour J, Ajami E, Ghiasvand AA, Savadi Oskoe A. Factors affecting marginal integrity of class II bulk-fill composite resin restorations. *J Dent Res Dent Clin Dent Prospects.* 2017;11(2):101–9.
163. Farahat F, Daneshkazemi AR, Hajiahmadi Z. The Effect of Bulk Depth and Irradiation Time on the Surface Hardness and Degree of Cure of Bulk-Fill Composites. *J Dent Biomater.* 2016;3(3):284–91.

164. Comba A, Scotti N, Maravić T, Mazzoni A, Carossa M, Breschi L, et al. Vickers hardness and shrinkage stress evaluation of low and high viscosity bulk-fill resin composite. *Polymers (Basel)*. 2020;12(7):1477.
165. Eronat N, Yilmaz E, Kara N, Ak AT. Comparative evaluation of microleakage of nano-filled resin-modified glass ionomer: An in vitro study. *Eur J Dent*. 2014;8(4):450–5.
166. Deliperi S, Bardwell DN, Papathanasiou A, Kastali S, García-Godoye F. Microleakage of a microhybrid composite resin using three different adhesive placement techniques. *J Adhes Dent*. 2004;6(2):135–9.
167. Pinto MV, Pires S, Marto CM, Amaro I, Coelho A, Sousa J, Ferreira MM, Botelho MF, Carrilho E, Abrantes AM, et al. Microleakage Study of a Bulk Fill over an Uncured Adhesive System. *J Compos Sci*. 2023; 7(1):40.
168. Torres CP, Balbo P, Gomes-Silva JM, Ramos RP, Palma-Dibb RG, Borsatto MC. Effect of individual or simultaneous curing on sealant bond strength. *J Dent Child (Chic)*. 2005;72(1):31–5.
169. McMurphy A, Xu X, Fournier S, Cehreli ZC, Sherman K, Tremmel C, et al. Effect of cured versus uncured adhesive inclusion on the microtensile bond strength of sealants. *J Dent Child (Chic)*. 2017;84(2):58–64.
170. Son S, Kim J, Seo D, Park J. Effect of dentin surface conditions and curing mode of resin cement on the dentin bond strength for an indirect restoration. *Research Square*. 2023.
171. St-Pierre L, Chen L, Qian F, Vargas MA. Effect of Adhesive Filler Content on Marginal Adaptation of Class II Composite Resin Restorations. *J Oper Esthet Dent*. 2017;2:1–7.
172. Mahn E. Clinical criteria for the successful curing of composite materials. *Rev clín periodoncia implantol rehabil oral*. 2013;6(3):148–53.
173. Breschi L, Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Biasotto M, Prati C, et al. Polymerization kinetics of dental adhesives cured with LED: correlation between extent of conversion and permeability. *Dent Mater*. 2007;23(9):1066–72.
174. Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Tay FR, Di Lenarda R, Prati C, et al. Degree of conversion and permeability of dental adhesives. *Eur J Oral Sci*. 2005;113(6):525–30.
175. Azad E, Atai M, Zandi M, Shokrollahi P, Solhi L. Structure-properties relationships in dental adhesives: Effect of initiator, matrix monomer structure, and nano-filler incorporation. *Dent Mater*. 2018;34(9):1263–70.
176. Cadenaro M, Maravic T, Comba A, Mazzoni A, Fanfoni L, Hilton T, et al. The role of polymerization in adhesive dentistry. *Dent Mater*. 2019;35(1):1–22.

177. Cadenaro M, Breschi L, Rueggeberg FA, Suchko M, Grodin E, Agee K, et al. Effects of residual ethanol on the rate and degree of conversion of five experimental resins. *Dent Mater.* 2009;25(5):621–8.
178. Park S-H, Roulet J-F, Heintze SD. Parameters influencing increase in pulp chamber temperature with light-curing devices: curing lights and pulpal flow rates. *Oper Dent.* 2010;35(3):353–61.
179. Xu X, Sandras DA, Burgess JO. Shear bond strength with increasing light-guide distance from dentin. *J Esthet Restor Dent.* 2006;18(1):19-28.
180. Menees TS, Lin CP, Kojic DD, Burgess JO, Lawson NC. Depth of cure of bulk fill composites with monowave and polywave curing lights. *Am J Dent.* 2015;28(6):357–61.
181. Tomaszewska IM, Kearns JO, Ilie N, Fleming GJ. Bulk fill restoratives: to cap or not to cap: that is the question? *J Dent.* 2015;43(3):309–16.
182. Erhardt MC, Osorio R, Pisani-Proenca J, Aguilera FS, Osorio E, et al. Effect of double layering and prolonged application time on MTBS of water/ethanol-based self-etch adhesives to dentin. *Oper Dent.* 2009;34(5):571–7.
183. Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P, Van Meerbeek B. The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. *Dent Mater.* 2008;24(10):1412–9.
184. AlQahtani MQ, Michaud PL, Sullivan B, Labrie D, AlShaafi MM, Price RB. Effect of high irradiance on depth of cure of a conventional and a bulk fill resin-based composite. *Oper Dent.* 2015;40(6):662–72.
185. Poitevin A, De Munck J, Van Ende A, et al. Bonding effectiveness of self-adhesive composites to dentin and enamel. *Dent Mater.* 2013;29(2):221–30.
186. Breschi L, Mazzoni A, Ruggeri A, Cadenaro M, Di Lenarda R, De Stefano Dorigo E. Dental adhesion review: aging and stability of the bonded interface. *Dent Mater.* 2008;24(1):90–101.
187. Maravic T, Mazzoni A, Comba A, Scotti N, Checchi V, Breschi L. How stable is dentin as a substrate for bonding? *Curr Oral Health Rep.* 2017;4(3):248–57.
188. Betancourt DE, Baldion PA, Castellanos JE. Resin-dentin bonding interface: Mechanisms of degradation and strategies for stabilization of the hybrid layer. *Int J Biomater.* 2019;2019:5268342.
189. Carvalho RM, Manso AP, Geraldeli S, Tay FR, Pashley DH. Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations. *Dent Mater.* 2012;28(1):72–86.

190. Hashimoto M, Ohno H, Sano H. In vitro degradation of resin-bonds analyzed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. *Biomaterials*. 2003;24:3795–803.
191. Kitasako Y, Burrow MF, Nikaido T, Tagami J. The influence of storage solution on dentin bond durability of resin cement. *Dent Mater*. 2000;16(1):1–6.
192. Kitasako Y, Burrow MF, Katahira N, Nikaido T, Tagami J. Shear bond strengths of three resin cements to dentine over 3 years in vitro. *J Dent* 2001; 29: 139–44.
193. Giannini M, Seixas CA, Reis AF, Pimenta LA. Six-month storage-time evaluation of one-bottle adhesive systems to dentin. *J Esthet Restor Dent*. 2003;15(1):43-9.
194. Kharouf N, Ashi T, Eid A, Maguina L, Zghal J, Sekayan N, et al. Does Adhesive Layer Thickness and Tag Length Influence Short/Long-Term Bond Strength of Universal Adhesive Systems? An In-Vitro Study. *Applied Sciences*. 2021;11:2635.
195. Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, et al. In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. *J Dent Res*. 2000;79(6):1385–91.
196. Hashimoto M, Fujita S, Kaga M, Yawaka Y. In vitro durability of one-bottle resin adhesives bonded to dentin. *Dent Mater J*. 2007;26(5):677–86.
197. Armstrong SR, Vargas MA, Fang Q, Laffoon JE. Microtensile bond strength of a total-etch 3-step, total-etch 2-step, self-etch 2-step, and a self-etch 1-step dentin bonding system through 15-month water storage. *J Adhes Dent*. 2003;5(1):47-56.
198. Lenzi TL, et al. Degradation of resin-dentin bonds of etch-and-rinse adhesive system to primary and permanent teeth. *Braz Oral Res*. 2012;26(6):511–5.
199. Sezinando A, Luque-Martinez I, Muñoz MA, Reis A, Loguercio AD, Perdigão J. Influence of a hydrophobic resin coating on the immediate and 6-month dentin bonding of three universal adhesives. *Dent Mater*. 2015;31(10):236-46.
200. Vermelho PM, Reis AF, Ambrosano GMB, Giannini M. Adhesion of multimode adhesives to enamel and dentin after one year of water storage. *Clin Oral Investig*. 2017;21(5):1707–15.
201. Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Yiu C, Pashley DH. Durability of resin-dentin bonds related to water and oil storage. *Am J Dent*. 2005;18(6):315–9.
202. Foxton RM, Melo L, Stone DG, Pilecki P, Sherriff M, Watson TF. Longterm durability of one-step adhesive-composite systems to enamel and dentin. *Oper Dent* 2008;33:651-7.

203. Yiu CK, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MR, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. *Biomaterials* 2004;25:5789-96.
204. Armstrong SR, Vargas MA, Chung I, Pashley DH, Campbell JA, Laffoon JE, Qian F. Resin-dentin interfacial ultrastructure and microtensile dentin bond strength after five-year water storage. *Oper Dent* 2004;29:705-12.
205. Hashimoto M, Fujita S, Nagano F, Ohno H, Endo K. Ten-years degradation of resin-dentin bonds. *Eur J Oral Sci.* 2010;118(4):404-10.
206. Deng D, Yang H, Guo J, Chen X, Zhang W, Huang C. Effects of different artificial ageing methods on the degradation of adhesive-dentine interfaces. *J Dent.* 2014;42(12):1577-85.
207. Makishi P, André´ CB, Ayres APA, Martins AL, GianniniM. Effect of Storage Time on Bond Strength and Nanoleakage Expression of Universal Adhesives Bonded to Dentin and Etched Enamel. *Oper Dent.* 2016; 41:305-17.
208. Pashley DH, Tay FR, Yiu C, et al. Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. *J Dent Res* 2004;83:216–21.
209. Hashimoto M, Tay FR, Ohno H, et al. SEM and TEM analysis of water degradation of human dentinal collagen. *J Biomed Mater Res* 2003;66:287–98.
210. Frassetto A, Breschi L, Turco G, Marchesi G, et al. Mechanisms of degradation of the hybrid layer in adhesive dentistry and therapeutic agents to improve bond durability – a literature review. *Dent Mater* 2016;32:41–53.
211. Thompson JM, et al. Inhibition of endogenous dentin matrix metalloproteinases by ethylenediaminetetraacetic acid. *J Endod.* 2012;38(1):62-5.
212. Dayan D, Binderman I, Mechanic GL. A preliminary study of activation of collagenase in carious human dentine matrix. *Arch Oral Biol* 1983;28:185–7.
213. Tjäderhane L, Larjava H, Sorsa T, Uitto V-J, Larmas M, Salo T. The activation and function of host matrix metalloproteinases in dentin matrix breakdown in caries lesions. *J Dent Res* 1998;77:1622–9.
214. Vidal CMP, Tjäderhane L, Scaffa PM, Tersariol IL, Pashley D, Nader HB, et al. Abundance of MMPs and cysteine cathepsins in caries-affected dentin. *J Dent Res* 2014;93:269–74.
215. Wang Y, Spencer P, Yao X, Ye Q. Effect of coinitiator and water on the photoreactivity and photopolymerization of HEMA/camphoquinone-based reactant mixtures. *J Biomed Mater Res A.* 2006;78(4):721-8.

216. Van Meerbeek B, Van Landuyt K, De Munck J, Hashimoto M, Peumans M, et al. Technique-sensitivity of contemporary adhesives. *Dent Mater J* 2005;24:1–13.
217. Muñoz MA, Luque-Martinez I, Malaquias P, et al. In vitro longevity of bonding properties of universal adhesives to dentin. *Oper Dent*. 2015;40(3):282-92.
218. Nicoloso GF, Carvalho MP, Soares FZM, Susin AH, Rocha RO. Short-term aging and the dentin bond strength of adhesive systems. *Gen Dent*. 2019;67(3):71-6.
219. Skovron L, Kogeo D, Gordillo LA, et al. Effects of immersion time and frequency of water exchange on durability of etch-and-rinse adhesive. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010;95(2):339-46.
220. Hebling J, Pashley DH, Tjäderhane L, Tay FR. Chlorhexidine arrests subclinical degradation of dentin hybrid layers in vivo. *J Dent Res* 2005;84:741–6.
221. Zhang L., Wang D., Fan J., Li F., Chen Y., & Chen J. Stability of bonds made to superficial vs. deep dentin, before and after thermocycling. *Dental Mater*. 2014; 30(11):1245–51.
222. Walter R, Swift EJ Jr, Nagaoka H, et al. Two-year bond strengths of "all-in-one" adhesives to dentine. *J Dent*. 2012;40(7):549-55.
223. Sezinando A, Perdigão J, Ceballos L. Long-term in vitro adhesion of polyalkenoate-based adhesives to dentin. *J Adhes Dent* 2017; 19(4):305–16.
224. Marchesi G, Frassetto A, Mazzoni A, Apolonio F, Diolosa M, Cadenaro M, Di Lenarda R, Pashley DH, Tay F, Breschi L. Adhesive performance of a multi-mode adhesive system: 1-year in vitro study. *J Dent* 2014;42(5):603–12.
225. Lezaja Zebic M, Dzeletovic B, Miletic V. Microtensile bond strength of universal adhesives to flat versus Class I cavity dentin with pulpal pressure simulation. *J Esthet Restor Dent*. 2018;30(3):240-48.
226. Manfroí FB, Marcondes ML, Somacal DC, Borges GA, Júnior LH, Spohr AM. Bond strength of a novel one bottle multi-mode adhesive to human dentin after six months of storage. *Open Dent J* 2016;10:268–77.
227. Hosseini M, Raji Z, Kazemian M. Microshear bond strength of composite to superficial dentin by use of universal adhesives with different pH values in self-etch and etch & rinse modes. *Dent Res J (Isfahan)*. 2023;20(1):5.
228. Mine A, De Munck J, et al. Bonding effectiveness of two contemporary self-etch adhesives to enamel and dentin. *J Dent*. 2009;37(11):872-83.
229. Cardoso MV, de Almeida Neves A, Mine A, et al. Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Aust Dent J*. 2011;56(1):31-44.

230. Tay FR, Pashley DH. Water treeing - a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. *Am J Dent*. 2003;16:6–12.
231. Lenzi TL, Soares FZM, de Oliveira Rocha R. Does bonding approach influence the bond strength of universal adhesive to dentin of primary teeth? *J Clin Pediatr Dent*. 2017;41(3):214–8.
232. Wang Y, Spencer P. Continuing etching of an all-in-one adhesive in wet dentin tubules. *J Dent Res*. 2005;84(4):350-54.
233. Silva e Souza MH Jr, Carneiro KGK, et al. Adhesive systems: important aspects related to their composition and clinical use. *J Appl Oral Sci*. 2010;18(3):207–14.
234. Iwai H, Nishiyama N. Effect of calcium salt of functional monomer on bonding performance. *J Dent Res*. 2012;91(11):1043-48.
235. Reis A, Leite TM, Matte K, et al. Improving clinical retention of one-step self-etching adhesive systems with an additional hydrophobic adhesive layer. *J Am Dent Assoc*. 2009;140(7):877-85.
236. Perdigão J, Kose C, Mena-Serrano AP, De Paula EA, Tay LY, Reis A, et al. A new universal simplified adhesive: 18-month clinical evaluation. *Oper Dent*. 2014;39(2):113–27.
237. Hanabusa M, Yoshihara K, Yoshida Y, Okihara T, Yamamoto T, Momoi Y, et al. Interference of functional monomers with polymerization efficiency of adhesives. *Eur J Oral Sci*. 2016;124(2):204–9.
238. Cevik P, Yildirim AZ, Artvin Z, Özcan M. Microtensile bond strength and failure type analysis of self-etch adhesive systems on superficial and deep dentin after long-term water storage. *Braz Dent Sci*. 2020;23(4):1-12.
239. Jafarnia S, Zeinaddini Meymand J, Zandkarimi F, et al. Comparative Evaluation of Microtensile Bond Strength of Three Adhesive Systems. *Front Dent*. 2022;19:8.
240. Fabião A de M, Fronza BM, André CB, Cavalli V, Giannini M. Microtensile dentin bond strength and interface morphology of different selfetching adhesives and universal adhesives applied in self-etching mode. *J Adhes Sci Trchnol*. 2021;35(7):723-32.
241. Salz U, Bock T. Adhesion performance of new hydrolytically stable one-component self-etching enamel/dentin adhesives *J Adhes Dent*. 2010;12(1):7-10.
242. Ting S, et al. Effect of remaining dentin thickness on microtensile bond strength of current adhesive systems. *Dent Mater J*. 2015;34(2):181–8.
243. Pimentel de Oliveira R, de Paula BL, Ribeiro ME, Alves E, Costi HT, Silva C. Evaluation of the Bond Strength of Self-Etching Adhesive Systems Containing HEMA

- and 10-MDP Monomers: Bond Strength of Adhesives Containing HEMA and 10-MDP. *Int J Dent*. 2022;2022:5756649.
244. Fabre HSC, Fabre S, Cefaly DFG, de Oliveira Carrilho MR, Garcia FCP, Wang L. Water sorption and solubility of dentin bonding agents light-cured with different light sources. *J Dent*. 2007;35(3):253–8.
245. Jacobsen T, Finger WJ, Kanehira M. Air-drying time of self-etching adhesives vs. bonding efficacy. *J Adhes Dent* 2006;8:387–92.
246. Saikaew P, Chowdhury AF, Fukuyama M, Kakuda S, Carvalho RM, Sano H. The effect of dentine surface preparation and reduced application time of adhesive on bonding strength. *J Dent*. 2016;47:63-70.
247. Ikeda T, De Munck J, Shirai K, et al. Effect of evaporation of primer components on ultimate tensile strengths of primer-adhesive mixture. *Dent Mater*. 2005;21(11):1051-8.
248. Ikeda T, De Munck J, Shirai K, Hikita K, Inoue S, Sano H, et al. Effect of air-drying and solvent evaporation on the strength of HEMA-rich versus HEMA-free one-step adhesives. *Dent Mater* 2008;24:1316–23.
249. Furuse AY, Peutzfeldt A, Asmussen E. Effect of evaporation of solvents from one-step, self-etching adhesives. *J Adhes Dent*. 2008;10:35–39.
250. Sato K, Hosaka K, Takahashi M, et al. Dentin Bonding Durability of Two-step Self-etch Adhesives with Improved of Degree of Conversion of Adhesive Resins. *J Adhes Dent*. 2017;19(1):31-7.
251. Chowdhury AFMA, Saikaew P, Alam A, Sun J, Carvalho RM, Sano H. Effects of double application of contemporary self-etch adhesives on their bonding performance to dentin with clinically relevant smear layers. *J Adhes Dent*. 2019;21(1):59–66.
252. Hardan L, Bourgi R, Cuevas-Suárez CE, Zarow M, Kharouf N, Mancino D, Villares CF, Skaba D, Lukomska-Szymanska M. The Bond Strength and Antibacterial Activity of the Universal Dentin Bonding System: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Microorganisms*. 2021;9(6):1230.
253. Cardoso SA, Oliveira HL, Münchow EA, Carreño NLV, Gonini Junior A, Piva E. Effect of shelf-life simulation on the bond strength of self-etch adhesive systems to dentin. *Appl Adhes Sci*. 2014;2(1).
254. Bourgi R, Daood U, Bijle MN, Fawzy A, Ghaleb M, Hardan L. Reinforced universal adhesive by ribose crosslinker: A novel strategy in adhesive dentistry. *Polymers (Basel)*. 2021;13(5):704.

255. Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, et al. Comparison between universal adhesives and two-step self-etch adhesives in terms of dentin bond fatigue durability in self-etch mode. *Eur J Oral Sci.* 2017;125(3):215-22.
256. King NM, Tay FR, Pashley DH, et al. Conversion of one-step to two-step self-etch adhesives for improved efficacy and extended application. *Am J Dent.* 2005;18(2):126-134.
257. Sarr M, Kane AW, Vreven J, et al. Microtensile bond strength and interfacial characterization of 11 contemporary adhesives bonded to bur-cut dentin. *Oper Dent.* 2010;35(1):94-104.
258. Hosaka K, Nakajima M, Monticelli F, Carrilho M, Yamauti M, Aksornmuang J, et al. Influence of hydrostatic pulpal pressure on the microtensile bond strength of all-in-one self-etching adhesives. *J Adhes Dent.* 2007;9(5):437-42.
259. Hewlett ER. Resin adhesion to enamel and dentin: a review. *J Calif Dent Assoc.* 2003;31(6):469-76.
260. Miranda C, Maykot Prates LH, de Souza Vieira R, Marino Calvo MC. Shear bond strength of different adhesive systems to primary dentin and enamel. *J Clin Pediatr Dent.* 2006;31(1):35-40.
261. Valizadeh S, Moradi A, Mirazei M, Amiri H, Kharazifard MJ. Microshear bond strength of different adhesive systems to dentin. *Front Dent.* 2019;16(4):265-71.
262. Sadek FT, Goracci C, Cardoso PEC, Tay FR, Ferrari M. Microtensile bond strength of current dentin adhesives measured immediately and 24 hours after application. *J Adhes Dent.* 2005;7(4):297-302.
263. Van Landuyt KL, Mine A, De Munck J, Jaecques S, Peumans M, Lambrechts P, et al. Are one-step adhesives easier to use and better performing? Multifactorial assessment of contemporary one-step self-etching adhesives. *J Adhes Dent.* 2009;11(3):175-90.
264. De Munck J, Mine A, Poitevin A, Van Ende A, Cardoso MV, Van Landuyt KL, et al. Meta-analytical review of parameters involved in dentin bonding. *J Dent Res.* 2012;91(4):351-57.
265. Heintze SD, Ruffieux C, Rousson V. Clinical performance of cervical restorations--a meta-analysis. *Dent Mater.* 2010;26(10):993-1000.
266. Van Dijken J. Clinical evaluation of three adhesive systems in Class V non carious lesions. *Dent Mater.* 2000;16:285-91.
267. Spencer P, Wang Y. Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *J Biomed Mater Res* 2002;62:447-56.

268. Ye Q, Park J, Topp E, Spencer P. Effect of photoinitiators on the in vitro performance of a dentin adhesive exposed to simulated oral environment. *Dent Mater* 2009;25:452–8.
269. Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dental Materials* 2010;26:78–93.
270. Soares FZ, Follak A, da Rosa LS, Montagner AF, et al. Bovine tooth is a substitute for human tooth on bond strength studies: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *Dent Mater* 2016; 32(11): 1385-93.
271. Tam LE, Kim N, De Souza GM. Effect of tooth whitening strips on fatigue resistance and flexural strength of bovine dentin in vitro. *PLoS One*. 2017;12(3):0173480.
272. El-Askary FM, Nassif MS, Andrade AM, Reis A, Loguercio AD. Effect of surface area and air-drying distance on shear bond strength of etch-and-rinse adhesive. *Braz Oral Res* 2012; 26(5): 418-23.
273. Pitchika V, Birlbauer S, et al. Shear bond strength and microleakage of a new self-etch adhesive pit and fissure sealant. *Dent Mater J* 2018; 37(2): 266-71.
274. Daneshkazemi AR, Davari AR, Ataei E, Dastjerdi F, Hajighasemi E. Effects of mechanical and thermal load cycling on micro tensile bond strength of clearfil SE bond to superficial dentin. *Dent Res J (Isfahan)* 2013; 10(2):202-9.
275. Najafi-Abrandabadi A, Najafi-Abrandabadi S, Ghasemi A, Kotick PG. Microshear bond strength of composite resins to enamel and porcelain substrates utilizing unfilled versus filled resins. *Dent Res J (Isfahan)* 2014;11(6):636-44.
276. Gomes GM, Gomes OM, Reis A, Gomes JC, Loguercio AD, Calixto AL. Effect of operator experience on the outcome of fiber post cementation with different resin cements. *Oper Dent* 2013;38(5):555-64.
277. Furuse AY, Scotti CK, Llerena-Icochea A, Bombonatti JFS, Haragushiku GA, Gonzaga CC. Influence of light activation of simplified adhesives on the shear bond strength of resin cements to a leucite-reinforced ceramic. *Eur J Dent* 2018;12(1):3-6.
278. Asiri AA, Khan R, Alzahrani SS, Haider S, et al. Comparative Analysis of the Shear Bond Strength of Flowable Self-Adhering Resin-Composites Adhesive to Dentin with a Conventional Adhesive. *Coatings*. 2021;11(3):273.
279. Singh K, Naik R, Hegde S, Damda A. Shear bond strength of superficial, intermediate and deep dentin in vitro with recent generation self-etching primers and single nano composite resin. *J Int Oral Health*. 2015;7:28–32.

280. Montagner AF, Carvalho MPM, Susin AH. Microshear bonding effectiveness of different dentin regions. *Indian J Dent Res.* 2015;26(2):131–5.
281. Carvalho RM, Tjäderhane L, Manso AP, Carrilho MR, Carvalho CAR. Dentin as a bonding substrate. *Endod Top* 2012;21:62–88.
282. Tagami J, Tao L, Pashley DH. Correlation among dentin depth, permeability, and bond strength of adhesive resins. *Dent Mater.* 1990;6(1):45–50.
283. Suzuki T, Finger WJ. Dentin adhesives: Site of dentin vs. bonding of composite resins. *Dent Mater.* 1988;4(6):379–83.
284. Kumari RV, Siddaraju K, Nagaraj H, Poluri RK. Evaluation of shear bond strength of newer bonding systems on superficial and deep dentin. *J Int Oral Health.* 2015;7(9):31–5.
285. Pegado RE, do Amaral FL, Flório FM, Basting RT. Effect of different bonding strategies on adhesion to deep and superficial permanent dentin. *Eur J Dent.* 2010;4(2):110–7.
286. Pashley EL, Tao L, Matthews WG, Pashley DH. Bond strengths to superficial, intermediate and deep dentin in vivo with four dentin bonding systems. *Dent Mater.* 1993;9(1):19–22.
287. Triolo PT, Swift EJ. Jr Shear bond strengths of ten dentin adhesive systems. *Dent Mater.* 1992;8(6):370–4.
288. Burrow MF, Takakura H, Nakajima M, Inai N, Tagami J, Takatsu T. The influence of age and depth of dentin on bonding. *Dent Mater.* 1994;10(4):241–6.
289. Takemori T, Chigira H, Itoh K, Hisamitsu H, Wakumoto S. Factors affecting tensile bond strength of composite to dentin. *Dent Mater.* 1993;9(2):136–8.
290. Montanari M, Fiorillo L, Cervino G, et al. The Effect of Different Condition of Pulpal Pressure on Microtensile Bond Strength of Several Dentin Bonding Agents on Deep and Superficial Dentin. *Materials (Basel).* 2021;14(20):6200.
291. Par M, Tarle Z, Hickel R, Ilie N. Dentin Bond Strength of Experimental Composites Containing Bioactive Glass: Changes During Aging for up to 1 Year. *J Adhes Dent.* 2018;20(4):325–34.
292. Hobson RS, McCabe JF, Hogg SD. Bond strength to surface enamel for different tooth types. *Dent Mater.* 2001;17(2):184–9.
293. Linklater RA, Gordon PH. An ex vivo study to investigate bond strengths of different tooth types. *J Orthod.* 2001;28(1):59–65.

294. Oztürk B, Malkoç S, Koyutürk AE, Catalbas B, Ozer F. Influence of different tooth types on the bond strength of two orthodontic adhesive systems. *Eur J Orthod.* 2008;30(4):407–12.
295. Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of “macro” test methods. *Dent Mater* 2010;26:38-49.
296. Salz U, Bock T. Testing adhesion of direct restoratives to dental hard tissue - a review. *J Adhes Dent.* 2010;12(5):343–71.
297. Thomsen KB, Peutzfeldt A. Resin composites: strength of the bond to dentin versus mechanical properties. *Clin Oral Investig.* 2007;11(1):45–9.
298. Muñoz MA, Baggio R, Emilio Mendes YB, Gomes GM, Luque-Martinez I, Loguercio AD, et al. The effect of the loading method and cross-head speed on resin–dentin microshear bond strength. *Int J Adhes Adhes.* 2014;50:136–41
299. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res.* 1997;76(6):1298–307.
300. Ismail AM, Bourauel C, ElBanna A, Salah Eldin T. Micro versus Macro Shear Bond Strength Testing of Dentin-Composite Interface Using Chisel and Wireloop Loading Techniques. *Dent J (Basel).* 2021;9(12):140.
301. Shimaoka AM, de Andrade AP, Cardoso MV, de Carvalho RC. The importance of adhesive area delimitation in a microshear bond strength experimental design. *J Adhes Dent.* 2011;13(4):307-14.
302. Van Noort R, Cardew GE, Howard IC, Noroozi S. The effect of local interfacial geometry on the measurement of the tensile bond strength to dentin. *J Dent Res.* 1991;70(5):889-93.
303. Pecora N, Yaman P, Dennison J, Herrero A. Comparison of shear bond strength relative to two testing devices. *J Prosthet Dent.* 2002;88(5):511-5.
304. Heintze SD, Rousson V, Mahn E. Bond strength tests of dental adhesive systems and their correlation with clinical results - A meta-analysis. *Dent Mater.* 2015;31(4):423–34.
305. Burrow MF, Thomas D, Swain MV, Tyas MJ. Analysis of tensile bond strengths using Weibull statistics. *Biomaterials.* 2004;25(20):5031–5.
306. Lu C, Danzer R, Fischer FD. Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys.* 2002;65:067102.

307. Bradna P, Vrbova R, Dudek M, Roubickova A, Housova D. Comparison of bonding performance of self-etching and etch-and-rinse adhesives on human dentin using reliability analysis. *J Adhes Dent*. 2008;10(6):423-9.
308. McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. *Dent Mater*. 1986;2:139-42.
309. Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res*. 2008;87(8):710–9.

Josipa Vukelja Bosnić rođena je 6. siječnja 1992. u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole u Samoboru, 2006. godine upisuje V. Gimnaziju u Zagrebu. Godine 2010. godine upisuje Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet. Tijekom studija stipendist je Grada Svete Nedelje na osnovi kriterija izvrsnosti. Diplomski rad obranila je 2016. godine na Zavodu za endodonciju i restaurativnu stomatologiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Eve Klarić. Od 2016. godine, zaposlena je u Domu zdravlja Zagrebačke županije. Poslijediplomski doktorski studij na Stomatološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje 2018. godine.

8.1. Popis objavljenih radova

a) objavljeni rad koji je u vezi s temom doktorske disertacije

Vukelja J, Klarić Sever E, Sever I, Jukić Krmek S, Tarle Z. Effect of Conventional Adhesive Application or Co-Curing Technique on Dentin Bond Strength. *Materials (Basel)*. 2021;14(24):7664.

Index/JCR kvartil u godini objave rada: Q1

b) znanstveni i pregledni radovi

Brkanović S, Sever EK, **Vukelja J**, Ivica A, Miletić I, Krmek SJ. Comparison of Different Universal Adhesive Systems on Dentin Bond Strength. *Materials (Basel)*. 2023;16(4):1530.

Index/JCR kvartil u godini objave rada: Q2 (2022)

Klarić E, Tarle A, **Vukelja J**, Soče M, Grego T, Janković B. Remineralization effects of Er,Cr:YSGG and/or bioactive glass on human enamel after radiotherapy-an in vitro study. *Lasers Med Sci*. 2023;38(1):65.

Index/JCR kvartil u godini objave rada: Q2 (2022)

Klarić Sever E, Tarle A, **Vukelja J**, Soče M, Grego T. Direct Induced Effects of Standard and Modified Radiotherapy Protocol on Surface Structure of Hard Dental Tissue. *Acta Stomatol Croat.* 2021;55(4):334-345.

Index/JCR kvartil u godini objave rada: Q3

Vukelja J, Par M, Tarle Z, Klarić Sever E. Dentin Bond Strength and Reliability of Experimental Bioactive Composites. Rad Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti. Medicinske znanosti. 2020;543:11-16.

Časopis nije indeksiran

8.2. Sažeci sa skupova

Vukelja J*, Klarić Sever E, Sever I, Tarle Z. Comparison of two different methods of adhesive application on dentin bond strength after 3 months of storage.// *Acta Stomatol Croat.*2022;56(2):183-211./ Klarić, Eva (editor). Zagreb, 2022; p.210-210.

(oralna prezentacija na 8. Međunarodnom kongresu Stomatološkog fakulteta u Zagrebu, 8. i 9. travnja 2022., Rovinj, Hrvatska)

Vukelja J*, Klarić Sever E, Tarle Z. Influence of two different adhesive application on dentin bond strength.// *Acta Stomatol Croat.*2021;55(2):213-236./ Klarić, Eva (editor). Zagreb, 2021; p.234-235.

(oralna prezentacija na 7. Međunarodnom kongresu Stomatološkog fakulteta u Zagrebu, 21-22. svibnja 2021., Rovinj, Hrvatska)

Vukelja J, Klarić Sever E, Par M, Jukić Krmek S, Tarle Z. Comparison of Dentin Bond strength using conventional adhesive application and co-curing technique. *J Dent Res.*2020;99A;2483.

(poster prezentacija, 2020 IADR/AADR/CADR General Session, Washington, D.C., SAD)

Vukelja J*, Par M, Klarić Sever E. Long-term reliability analysis of bond strength of experimental remineralizing composites based on bioactive glass 45S5.// Clin Oral Invest.2019;23:2515-2572.

(poster prezentacija na 9th ConsEuro Conference 2019, 14.-15. lipnja 2019., Berlin, Njemačka)

Klarić Sever E*, **Vukelja J**, Par M, Marović D, Tarle Z. The effect of curing mode of a high-power LED unit on dentin bond strength. J Dent Res.2022:101B;0053

(poster prezentacija, 2022 IADR/AADR/CADR General Session (Virtual))

Brkanović S*, **Vukelja J**, Klarić E, Miletić I, Jukić Krnek S. Comparison of different universal adhesive systems on dentin bond strength. J Dent Res.2022:101C;P312.

(poster prezentacija, 2022 Pan European Region Oral Health Congress, Marseille, France)